

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02002/058141

発行日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(43) 国際公開日 平成14年7月25日(2002.7.25)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>H01L 21/205  
C23C 16/455

F1

H01L 21/205  
C23C 16/455

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

|              |                              |          |                     |
|--------------|------------------------------|----------|---------------------|
| 出願番号         | 特願2002-558330 (P2002-558330) | (71) 出願人 | 591277382           |
| (21) 国際出願番号  | PCT/JP2002/000330            |          | 株式会社渡邊商行            |
| (22) 国際出願日   | 平成14年1月18日(2002.1.18)        |          | 東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-10827 (P2001-10827)   | (71) 出願人 | 596005001           |
| (32) 優先日     | 平成13年1月18日(2001.1.18)        |          | 都田 昌之               |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      |          | 山形県米沢市東2丁目7の139     |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-392833 (P2001-392833) | (74) 代理人 | 100088096           |
| (32) 優先日     | 平成13年11月18日(2001.11.18)      |          | 弁理士 福森 久夫           |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                      | (72) 発明者 | 都田 昌之               |
|              |                              |          | 山形県米沢市東2丁目7の139     |
|              |                              | (72) 発明者 | 楠原 昌樹               |
|              |                              |          | 東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 |
|              |                              |          | 株式会社渡邊商行内           |

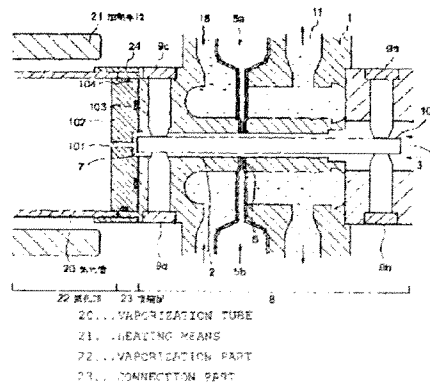
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気化器及びそれを用いた各種装置並びに気化方法

## (57) 【要約】

目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な気化器を提供すること。

分散部本体1の内部に形成されたガス通路2と、ガス通路2に加圧されたキャリアガス3を導入するガス導入口4と、ガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を供給するための手段6と、分散された原料溶液5を含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、ガス通路2内を流れるを冷却する手段18と、を有する分散部8と、装置の反応部と分散部8のガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するヒータ21と、を有し、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱・気化させる気化部22と、を有し、ガス出口7の外側に細孔101を有する輻射防止部102を設けてある。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

▲ 1 ▼ 内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給しするための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
該ガス通路を冷却するための手段と、  
を有する分散部と；  
▲ 2 ▼ 一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；  
を有し、  
該ガス出口の外側に細孔を有する幅射防止部を設けたことを特徴とする気化器。

10

## 【請求項 2】

前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の気化器。

## 【請求項 3】

前記幅射防止部は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパを有していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の気化器。

20

## 【請求項 4】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状の中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、  
該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載の用気化器。

## 【請求項 5】

前記円錐状の中空部の円錐の角度は、0 ～ 45 度であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

30

## 【請求項 6】

前記円錐状の中空部の円錐の角度は、8 ～ 20 度であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

## 【請求項 7】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状の中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、  
該ロッドの外周には 1 又は 2 以上の溝が形成され、  
該ロッドは該円筒状或いは円錐状の中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

## 【請求項 8】

前記溝は直線状の溝であることを特徴とする請求項 7 記載の気化器。

40

## 【請求項 9】

前記溝は螺旋状の溝であることを特徴とする請求項 7 記載の気化器。

## 【請求項 10】

前記原料溶液は、均一溶液または 1 ～ 100 nm の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の気化器。

## 【請求項 11】

前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の気化器。

## 【請求項 12】

50

▲ 1 ▼ 内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

を有する分散部と；

▲ 2 ▼ 一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

10

を有し、

▲ 3 ▼ 前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは、その外周の気化器側に 1 又は 2 以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる場合もあり、

▲ 4 ▼ 該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部を設けたことを特徴とする気化器。

【請求項 1 3】

前記細孔は、噴出するガス流速が亜音速となる寸法を有することを特徴とする請求項 1 2 記載の気化器。

20

【請求項 1 4】

前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積より小さいことを特徴とする請求項 1 2 または 1 3 記載の気化器。

【請求項 1 5】

前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積の  $1/2$  以下であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 1 6】

前記細孔の断面積は、前記ガス通路の断面積の  $1/3$  以下であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 項記載の気化器。

30

【請求項 1 7】

前記細孔を構成する材料は、熱伝導性の良い材料から構成されることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 1 8】

前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 5 倍以上であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 7 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 1 9】

前記細孔の長さは、前記細孔寸法の 10 倍以上であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 8 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 2 0】

40

前記ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 1 9 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 2 1】

前記分散部と前記気化部とを接続する接続部を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 0 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 2 2】

前記ロッド表面は電解研磨又は複合電解研磨された表面であることを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 1 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 2 3】

該ガス通路を冷却するための手段を設けたことを特徴とする請求項 1 2 ないし 2 2 のい

50

れか1項記載の気化器。

【請求項24】

前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項12ないし23のいずれか1項記載の気化器。

【請求項25】

前記原料溶液は、完全溶媒液または1～100nmの大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項12ないし24のいずれか1項に記載の気化器。

【請求項26】

前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項12ないし25のいずれか1項に記載の気化器。

10

【請求項27】

▲1▼内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
該ガス通路を冷却するための手段と、  
を有する分散部と；

▲2▼一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、

20

を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、  
前記ガス導入口からキャリアガスに酸化性ガスを添加又は一次酸素供給口より酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

【請求項28】

前記分散部直近に第二のキャリアガス及び／又は酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする請求項27記載の気化器。

【請求項29】

30

前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項27または28に記載の気化器。

【請求項30】

前記分散部と前記気化部とを接続する部分は、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパをなしていることを特徴とする請求項27ないし29のいずれか1項に記載の気化器。

【請求項31】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項27ないし30のいずれか1項記載の気化器。

40

【請求項32】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、

該ロッドの外周には1又は2以上の溝が形成され、

該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項27ないし31のいずれか1項記載の気化器。

【請求項33】

前記溝は直線状の溝であることを特徴とする請求項32記載の気化器。

【請求項34】

50



前記溝は螺旋状の溝であることを特徴とする請求項 3 2 記載の気化器。

【請求項 3 5】

前記溝に流れるガス等の流速は、 $10\text{ m/sec}$  以上であることを特徴とする請求項 3 2 ないし 3 4 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 3 6】

前記溝に流れるガス等の流速は、 $15\text{ m/sec}$  以上であることを特徴とする請求項 3 2 ないし 3 5 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 3 7】

前記原料溶液は、完全溶媒液または  $1\sim 100\text{ nm}$  の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 2 7 ないし 3 6 のいずれか 1 項に記載の気化器。

10

【請求項 3 8】

前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 2 7 ないし 3 7 のいずれか 1 項に記載の気化器。

【請求項 3 9】

前記酸化性ガスは  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$  のいずれか一種以上であることを特徴とする請求項 2 7 ないし 3 8 のいずれか 1 項に記載の気化器。

【請求項 4 0】

▲ 1 ▼ 内部に形成されたガス通路と、  
該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
該ガス通路を冷却するための手段と、  
を有する分散部と；

20

▲ 2 ▼ 一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

30

を有し、  
該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、  
前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

【請求項 4 1】

前記分散部直近にキャリアガス及び／又は酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする請求項 4 0 記載の気化器。

【請求項 4 2】

前記分散部と前記気化部とを接続する部分を冷却するための冷却手段を設けたことを特徴とする請求項 4 0 または 4 1 記載の気化器。

【請求項 4 3】

40

前記輻射防止部には、分散部側から気化部側に向かい内径が大きくなるテーパを有していることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 2 のいずれか 1 項に記載の気化器。

【請求項 4 4】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、  
該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 3 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 4 5】

前記原料溶液は、完全溶媒液または  $1\sim 100\text{ nm}$  の大きさの微粒子を含有する液であることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 4 のいずれか 1 項に記載の気化器。

50

## 【請求項 4 6】

前記原料溶液の容器の底面に加熱手段を設けたことを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 5 のいずれか 1 項に記載の気化器。

## 【請求項 4 7】

前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径とほぼ同じ外径を有するロッドとを有し、  
該ロッドの外周には 1 又は 2 以上の溝が形成され、  
該ロッドは該円筒状或いは円錐状中空部に挿入されていることを特徴とする請求項 4 0 ないし 4 6 のいずれか 1 項記載の気化器。

## 【請求項 4 8】

前記溝は円筒或いは円錐状の中空部に設けられた直線状の溝であることを特徴とする請求項 4 7 記載の気化器。

10

## 【請求項 4 9】

原料溶液を供給する複数の溶液通路と、  
該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、  
一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、  
該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、  
該供給通路を冷却するための冷却手段と、  
が形成されていることを特徴とする分散器。

20

## 【請求項 5 0】

原料溶液を供給する複数の溶液通路と、  
該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、  
一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、  
該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、  
該供給通路を冷却するための冷却手段と、  
が形成されている分散器と、  
一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と；  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；  
を有し、  
該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、  
該分散噴出部直近に酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設けたことを特徴とする気化器。

30

## 【請求項 5 1】

前記気化部の下部に、高精度に温度制御した、加熱した酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設けたことを特徴とする請求項 5 0 記載の気化器。

40

## 【請求項 5 2】

加熱して高精度に温度制御した、酸化性ガスの温度は、加熱管（気化管）温度  $\pm 3.0^{\circ}\text{C}$  に制御できるようにしてあることを特徴とする請求項 5 0 または 5 1 記載の気化器。

## 【請求項 5 3】

加熱して高精度に温度制御した、酸化性ガスの温度は、加熱管（気化管）温度  $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$  に制御できるようにしてあることを特徴とする請求項 5 0 ないし 5 2 のいずれか 1 項記載の気化器。

## 【請求項 5 4】

管壁温度が均一になるよう加熱するための手段を設けたことを特徴とする請求項 5 0 ない

50

し 53 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 55】

気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御されていることを特徴とする請求項 50 ないし 54 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 56】

気化管内部のガス温度が、設定温度近辺まで上昇するのに必要な長さを有することを特徴とする請求項 50 ないし 55 のいずれか 1 項記載の気化器。

【請求項 57】

キャリア流路と原料溶液導入口が形成する角度を  $30 \sim 90^\circ$  としたことを特徴とする請求項 50 ないし 56 のいずれか 1 項記載の気化器。 10

【請求項 58】

請求項 1 ないし 57 のいずれか 1 項記載の気化器を有することを特徴とする成膜装置。

【請求項 59】

前記成膜装置は CVD 装置であることを特徴とする請求項 58 記載の成膜装置。

【請求項 60】

前記成膜装置は、MOCVD 装置であることを特徴とする請求項 58 または 59 記載の成膜装置。

【請求項 61】

加熱され、ガス化された反応ガスを、大面積に均一に分散する、加熱されたシャワーヘッドを有することを特徴とする請求項 58 ないし 60 のいずれか 1 項記載の成膜装置。 20

【請求項 62】

加熱した高温気体（空気、アルゴン等）を用いて、上記シャワーヘッドを一定温度に、均一に加熱するための手段を設けたことを特徴とする請求項 61 記載の成膜装置。

【請求項 63】

前記膜は SBT 薄膜であることを特徴とする請求項 58 ないし 62 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

【請求項 64】

シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の温度を精密に制御する機構を設けたことを特徴とする請求項 60 ないし 63 のいずれか 1 項記載の成膜装置。 30

【請求項 65】

シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けたことを特徴とする請求項 60 ないし 64 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

【請求項 66】

原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けたことを特徴とする請求項 58 ないし 65 のいずれか 1 項記載の成膜装置。

【請求項 67】

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けたことを特徴とする請求項 66 記載の成膜装置。 40

【請求項 68】

ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする気化方法。

【請求項 69】

前記キャリアガスの噴射速度は、 $10 \sim 200 \text{ m/s}$ であることを特徴とする請求項 68 記載の気化方法。

【請求項 70】

原料溶液を  $0.005 \sim 2 \text{ cc/min}$  で導入することを特徴とする請求項 68 または 69 載の気化方法。

【請求項 71】

原料溶液を導入した部分から下流においては、キャリアガスないし原料ガスを、螺旋流と該螺旋流上層を流れる直進流とを併存させて流すことを特徴とする請求項 68 ないし 70 のいずれか 1 項記載の気化方法。

【請求項 72】

原料溶液を導入した部分から前記気化部までの間において、原料ガスを冷却することを特徴とする請求項 68 ないし 71 のいずれか 1 項記載の原料溶液の気化方法。

【請求項 73】

熱容量が大きい液体または気体からなる熱媒体に用いて、気化管の壁を均一に加熱することを特徴とする請求項 68 ないし 72 のいずれか 1 項記載の気化方法

【請求項 74】

原料溶液を、気体溶解度の小さいヘリウムを用いて、圧送することを特徴とする請求項 68 ないし 73 のいずれか 1 項記載の気化方法。

【請求項 75】

僅かに溶解しているガスを脱気してから、液体マスフローコントローラー等を用いて原料溶液流量を精密に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 74 のいずれか 1 項記載の気化方法。

【請求項 76】

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 75 のいずれか 1 項記載の気化方法。

【請求項 77】

SBT 薄膜を形成する際は、 $5^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$  の範囲で制御することを特徴とする請求項 76 記載の気化方法。

【請求項 78】

SBT 薄膜を形成する際は、 $12^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  の範囲で制御することを特徴とする請求項 76 または 77 記載の気化方法。

【請求項 79】

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御することを特徴とする請求項 68 ないし 78 のいずれか 1 項記載の気化方法。

【請求項 80】

請求項 68 ないし 73 のいずれか 1 項記載の気化方法を用いたことを特徴とする成膜方法。

【請求項 81】

反応待ち時間に、堆積ガスを気化器を経由してベント側に流し続ける事により、反応ガスを反応チャンバーに流した時の流量変動を抑制させることを特徴とする請求項 80 記載の成膜方法。

【請求項 82】

反応待ち時間に、反応ガスを気化器を経由してベント側に流し続ける際に、気化器の圧力を制御し、反応ガスを反応チャンバーに流した時の圧力変動と流量変動を抑制させることを特徴とする請求項 80 または 81 記載の成膜方法。

【請求項 83】

加熱されたシャワーヘッドを用い、加熱され、ガス化された反応ガスを、大面積に均一に分散することを特徴とする請求項 80 ないし 82 のいずれか 1 項記載の成膜方法。

【請求項 84】

加熱した高温気体（空気、アルゴン等）を用いて、上記シャワーヘッドを一定温度に、均一に加熱することを特徴とする請求項 83 記載の成膜方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 85】

前記膜は SBT 薄膜であることを特徴とする請求項 80 ないし 84 のいずれか 1 項記載の成膜方法。

## 【請求項 86】

シャワーヘッドの温度は、180～250℃に制御することを特徴とする請求項 83 ないし 85 のいずれか 1 項記載の成膜方法。

## 【請求項 87】

シャワーヘッドの温度は、200～220℃に制御することを特徴とする請求項 83 ないし 86 のいずれか 1 項記載の成膜方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 技術分野

本発明は、例えば MOCVD などの成膜装置に好適に用いられる気化器及びの気化方法並びに成膜装置その他の各種装置に関する。

## 背景技術

DRAM の開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キャパシタンスである。ソフトエラーなどの点からはキャパシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として 1M までのセル構造はプレーナ構造であったものが、4M からスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キャパシタ面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板 Si の熱酸化膜からポリ Si 上で熱酸化膜と CVD 窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般に ON 膜という。）が採用された。16MDRAM では、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する立体型、プレートの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

20

しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在の DRAM の構造を変えずに更に集積度を増加させるための 1 つの道として、キャパシタンスの誘電体は高い誘電率のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜として  $Ta_2O_5$ 、 $Y_2O_3$ 、 $HfO_2$  などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率は  $Ta_2O_5$  が 28、 $Y_2O_3$  が 16、 $HfO_2$  が 24 程度であり、 $SiO_2$  の 4～7 倍である。

しかし 256MDRAM 以降での適用には、立体キャパシタ構造が必要である。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAM への適用が期待される材料として、 $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ 、 $Pb(ZryTi_{1-y})O_3$ 、 $(Pb_aL_{1-a})(ZrbTi_{1-b})O_3$  の 3 種類が有力視されている。また、超電導材料と非常によく似た結晶構造を持つ Bi 系の層状構造は高誘電率を有し、強誘電体特性の自己分極を持ち、不揮発性メモリーとして優れている点から、近年大きく注目されている。

30

一般に  $SrBi_2TaO_9$  強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のある MOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

強誘電体薄膜の原料は、例えば、3 種類の有機金属錯体  $Sr(DPM)_2$ 、 $Bi(C_6H_5)_3$  及び  $Ta(OC_2H_5)_5$  であり、それぞれ THF（テトラヒドロフラン）、ヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。 $Sr(Ta(OEt)_6)_2$  や、 $Bi(OtAm)_3$  もヘキサンその他の溶剤に溶かし、原料溶液として使用されている。なお、DPM はジピバロイメタンの略である。

40

それぞれの材料特性を表 1 に示す。

表1 強誘電体薄膜の原材料の特性

|   | 沸点 (°C) /<br>圧力 (mmHg) | 融点 (°C) |
|---|------------------------|---------|
| Sr (DPM) <sub>2</sub>                             | 231 / 0.1              | 210     |
| Bi (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | 130 / 0.1              | 80      |
| Ta (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> | 118 / 0.1              | 22      |
| THF   | 67                     | -109    |
| Sr (Ta (OEt) <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>          | 176 / 0.1              | 130     |
| Bi (OtAm) <sub>3</sub>                            | 87 / 0.1               | 90      |

10

MOCVD法に用いる装置は、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、SrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部から構成される。

そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

従来、気化器に関する技術としては、図16に示す各方法が知られている。図16(a)に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存在する気体とSrBi<sub>2</sub>TaO<sub>9</sub>強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を導入することにより気化を行う方法である

20

しかし、この技術においては、数時間の気化でメタルフィルターが目詰まりを起すので、長期使用に耐えられないという問題を有している。その原因は、溶液が加熱され気化温度の低いものから蒸発するするためであると本発明者は推測した。

図16(b)は原料溶液に30kgf/cm<sup>2</sup>の圧力をかけて10μmの細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

しかし、この技術においては、数時間の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に耐えられないという問題を有している。

また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、Sr(DPM)<sub>2</sub>/THFとBi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/THFとTa(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>/THFの混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合THF）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給ができないという問題が生ずる。図1に示すこれらの方法は全て液体又はミスト状態に於いて溶剤の蒸発又は変化しうる熱量が加えられてしまう。

30

さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るためには原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

かかる要請に応えるべく、本発明者は、別途、次なる技術を提供している。

すなわち、図15に示す通り、▲1▼内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部へ送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、

40

気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらない様に冷却された輻射熱防止噴出部、を有する分散部と；

▲2▼一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらぬ用を有するMOCVD用気化器である。

この技術は、従来に比べ目詰まりが極めて少なく、長期使用が可能であり、かつ、反応部

50

への安定的な原料供給が可能なMOCVD用気化器である。

また、この技術は、予め加熱された酸素の導入口が、気化部下流に設けられている。

しかし、この技術によってもまだ、ガスの通路に結晶の析出がみられ、目詰まりが生じることがある。

また、形成された膜中には大量の炭素(30~40at%)が含有されている。この炭素を除去するためには成膜後高温においてアニールを行う(例:800℃、60分、酸素雰囲気)必要が生じてしまう。

さらに成膜を行う場合においては、組成比のバラツキが大きく生じてしまう。

本発明は、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な気化器を提供することを目的とする。

本発明は、アズデポ状態においても膜中における炭素の含有量が極めて少なくすることができ、膜の組成比を正確に制御することが可能な気化器、成膜装置その他の各種装置及び気化方法を提供することを目的とする。

本発明は、原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることができる気化器及び気化方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の気化器は、

▲1▼内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

▲2▼一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。

本発明の気化器は、▲1▼内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

を有する分散部と；

▲2▼一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

▲3▼前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、

該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、

▲4▼該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ一状に広がる冷却された輻射防止部を設けたことを特徴とする。

本発明の気化器は、▲1▼内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、  
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、  
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、  
該ガス通路を冷却するための手段と、  
を有する分散部と；

▲2▼一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

前記ガス導入口からキャリアガスとして、ArまたはN<sub>2</sub>、ヘリウム等に僅かな酸化性ガスを添加し導入する方法又は噴出部直近の一次酸素供給口より酸化性ガス又はその混合ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする。

本発明の気化器は、▲1▼内部に形成されたガス通路と、

該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、

該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、

原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、

該ガス通路を冷却するための手段と、

を有する分散部と；

▲2▼一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、

該気化管を加熱するための加熱手段と、

を有し、

前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；

を有し、

該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、

前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする。

本発明の気化方法は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けて高速のキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする。

本発明の気化器は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されていることを特徴とする。

本発明分散器は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、

該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、

一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、

該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、

該供給通路を冷却するための冷却手段と、

が形成されている分散器と、

一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された



気化管と、  
該気化管を加熱するための加熱手段と、  
を有し、  
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための  
気化部と；  
を有し、  
該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。

#### 実施例

##### (実施例 1)

図 1 に実施例 1 に係る M O C V D 用気化器を示す。

10

本例では、分散部を構成する分散部本体 1 の内部に形成されたガス通路 2 と、ガス通路 2  
に加圧されたキャリアガス 3 を導入するためのガス導入口 4 と、  
ガス通路 2 を通過するキャリアガスに原料溶液 5 を供給し、原料溶液 5 をミスト化するた  
めの手段（原料供給孔） 6 と、  
ミスト化された原料溶液 5 を含むキャリアガス（原料ガス）を気化部 2 2 に送るためのガ  
ス出口 7 と、  
ガス通路 2 内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水） 1 8 と、を有する分  
散部 8 と、  
一端が M O C V D 装置の反応管に接続され、他端が分散部 8 のガス出口 7 に接続された気  
化管 2 0 と、  
気化管 2 0 を加熱するための加熱手段（ヒータ） 2 1 と、  
を有し、前記分散部 8 から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して  
気化させるための気化部 2 2 と、  
を有し、

20

ガス出口 7 の外側に細孔 1 0 1 を有する輻射防止部 1 0 2 を設けてある。

以下実施例をより詳細に説明する。

図に示す例では、分散部本体 1 の内部は円筒状の中空部となっている。該中空部内にロッ  
ド 1 0 がはめ込まれており、分散部本体の内壁とロッド 1 0 とによりガス通路 2 が形成さ  
れている。なお、中空部は円筒状に限らず、他の形状でもよい。例えば円錐状が好まし  
い。円錐状の中空部の円錐の角度としては、 $0 \sim 45^\circ$  が好ましく、 $8 \sim 20^\circ$  がより好ま  
しい。他の実施例においても同様である。

30

なお、ガス通路の断面積は  $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$  が好ましい。 $0.10 \text{ mm}^2$  未満では  
加工が困難である。 $0.5 \text{ mm}^2$  を超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャ  
リアガスを大流量用いる必要が生じてしまう。

大流量のキャリアガスを用いると、反応チャンバーを減圧（例： $1.0 \text{ Torr}$ ）に維持  
するために、大容量の大型真空ポンプが必要になる。排気容量が、 $1 \text{ 万リットル} / \text{min}$   
（ $\text{at}, 1.0 \text{ Torr}$ ）を超える真空ポンプの採用は困難であるから、工業的な実用  
化を図るためには、適正な流量即ちガス通路面積  $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$  が好ましい。

このガス通路 2 の一端にはガス導入口 4 が設けられている。ガス導入口 4 にはキャリアガ  
ス（例えば  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{He}$ ）源（図示せず）が接続されている。

40

分散部本体 1 のほぼ中央の側部には、ガス通路 2 に連通せしめて原料供給孔 6 を設けてあ  
り、原料溶液 5 をガス通路 2 に導入して、原料溶液 5 をガス通路 2 を通過するキャリアガ  
スに原料溶液 5 を分散させ原料ガスとすることができる。

ガス通路 2 の一端には、気化部 2 2 の気化管 2 0 に連通するガス出口 7 が設けられている  
。

分散部本体 1 には、冷却水 1 8 を流すための空間 1 1 が形成されており、この空間内に冷  
却水 8 を流すことによりガス通路 2 内を流れるキャリアガスを冷却する。あるいはこの空  
間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部 8 のガス通路 2 内は  
気化部 2 2 のヒータ 2 1 による熱影響を受けるためガス通路 2 内において原料溶液の溶剤  
と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで

50

、ガス通路2内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔6より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔6の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、THFの場合67℃以下である。特に、ガス出口7における温度が重要である。

本例では、さらに、ガス出口7の外側に細孔101を有する輻射防止部102を設けてある。なお、103、104はOリングなどのシール部材である。この輻射防止部102は、例えば、テフロン、ステンレス、セラミックなどにより構成すればよい。また、熱伝導性の優れた材料により構成することが好ましい。

本発明者の知見によれば、従来技術においては、気化部における熱が、輻射熱としてガス出口7を介してガス通路2内におけるガスを過熱してしまう。従って、冷却水18により冷却したとしてもガス中の低融点成分がガス出口7近傍に析出してしまう。

輻射防止部は、かかる輻射熱がガスに伝播することを防止するための部材である。従って、細孔101の断面積は、ガス通路2の断面積より小さくすることが好ましい。1/2以下とすることが好ましく、1/3以下とすることがより好ましい。また、細孔を微小化することが好ましい。特に、噴出するガス流速が亜音速となる寸法に微小化することが好ましい。

また、前記細孔の長さは、前記細孔寸法の5倍以上であることが好ましく、10倍以上であることがより好ましい。

また、分散部を冷却することにより、長期間にわたる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

分散部本体1の下流側において、分散部本体1は気化管20に接続されている。分散部本体1と気化管20との接続は継手24により行われ、この部分が接続部23となる。

全体図を図2に示す。気化部22は気化管20と加熱手段（ヒータ）21とから構成される。ヒータ21は気化管20内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ21としては、従来は円筒型ヒーターやマントルヒーターを気化管20の外周に貼り付けることにより構成するが、気化管の長さ方向に対して、均一な温度になるよう加熱するには、熱容量が大きい液体や気体を熱媒体に用いる方法が最も優れていたため、これを採用した。

気化管20としては、例えばSUS316Lなどのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管20の寸法は、気化ガスの温度が、十分に加熱される長さに、適宜決定すればよいが、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 原料溶液0.04ccmを気化する場合には、外径3/4インチ、長さ数百mmのものをを用いればよい。

気化管20の下流側端はMOCVD装置の反応管に接続されるが、本例では気化管20に酸素供給手段として酸素供給口25を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめ得るようにしてある。

まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。

図3に示すように、原料供給口6には、それぞれ、リザーブタンク32a、32b、32c、32dが、マスフローコントローラ30a、30b、30c、30d及びバルブ31a、31b、31c、31dを介して接続されている。

また、それぞれのリザーブタンク32a、32b、32c、32dにはキャリアガスボンベ33に接続されている。

リザーブタンクの詳細を図4に示す。

リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバタンク（内容積300cc、SUS製に例えば1.0~3.0kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガス（例えば不活性ガスAr、He、Ne）を送り込む。リザーバタンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口29から原料供給孔6に輸送される。

マスフローコントローラで一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/minで一定

10

20

30

40

50

流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

原料溶液は、溶剤であるTHFその他の溶媒に常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくとTHF溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制するためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内をTHFその他の溶媒で洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、原料容器交換作業も含め容器出口側より気化器までの区間とし、各作業に適合した部分を溶剤にて洗い流すものである。

バルブ31b, 31c, 31dを開とし、リザーブタンク32b, 32c, 32d内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ（STEC製フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔6に輸送される。

10

一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。供給口側の最大圧力は3kgf/cm<sup>2</sup>以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ1200cc/minであり、ガス通路2の通過流速は百数十m/sまで達する。

気化器のガス通路2を流れるキャリアガスに原料供給孔6から原料溶液が導入すると原料溶液はキャリアガスの高速流により剪断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス（原料ガス）は高速のまま気化部22に霧化され放出される。ガス通路と原料供給孔が形成する角度を最適化する。キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角（30度）の場合、溶液はガスに引かれる。90度以上であれば、溶液はガスに押される。溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度や流量が大きい場合は、より鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。ヘキサンを溶媒に用いて、SBT膜を形成する場合、粘度・流量ともに小さいため、約84度が好ましい。

20

一定流量に制御された3種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口29を介して原料供給孔6からガス通路2に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部22に放出される。分散部8においても、原料溶液は気化部22からの熱によって加熱されTHFなどの溶剤の蒸発が促進されるため、原料供給入口29から原料供給孔6までの区間及びガス通路2の区間を水その他の冷媒によって冷却する。

分散部8から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ21によって所定の温度に加熱された気化管20内部を輸送中に気化が促進されMOCVDの反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口25からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。なお、本例では、成膜に代え気化ガスの反応形態の解析を行うことにより評価した。

30

排気口42から真空ポンプ（図示せず）を接続し、約20分間の減圧操作により反応管44内の水分などの不純物を取り除き、排気口42下流のバルブ40を閉じた。

気化器に冷却水を約400cc/minで流した。一方、3kgf/cm<sup>2</sup>のキャリアガスを495cc/minで流し、反応管44内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ40を開放した。ガス出口7における温度は67℃より低かった。

気化管20内を200℃、反応管44からガスパック46までの区間及びガスパックを1000℃、反応管44内を300℃～600℃に加熱した。

40

リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

Sr(DPM)<sub>2</sub>、Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>、THFをそれぞれ0.04cc/min、0.08cc/min、0.08cc/min、0.2cc/minの流量で流した。

20分後ガスパック46直前のバルブを開きガスパック46内に反応生成物を回収し、ガスクロマトグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

50

また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであり、図 14 に示す装置を用いた場合よりさらに少なかった。

なお、溶媒に膜原料となる金属を混合あるいは溶解させ原料溶液とした場合、該原料溶液は、金属は錯体となり、液体／液体状態（完全溶媒液）となるのが一般的である。しかし、本発明者は原料溶液を綿密に調べたところ、必ずしも金属錯体はバラバラの分子状態のものとはならず、金属錯体そのものが溶媒中で、1～100nmの大きさの微粒子として存在する場合もあり、固体／液体状態として一部存在する場合もあることを知見した。気化時の目詰まりはかかる状態の原料溶液の時に特に生じやすいと考えられるが、本発明の気化器を用いた場合には、かかる状態の原料溶液の場合であっても目詰まりは生じない。また、原料溶液の保存する溶液中では、微粒子がその重力のために底部に沈降しやすい。そこで、底部を加熱（あくまでも溶媒の蒸発点以下に）することにより保存溶液内において対流を生じせしめ微粒子を均一分散せしめることが目詰まり防止上好ましい。また、底部を加熱するとともに容器上面の側面は冷却することがより好ましい。もちろん溶剤の蒸発温度以下の温度で加熱を行う。

なお、気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御することが好ましい。すなわち、分散部から、水冷されたガスが噴出するので、気化管上部領域では、加熱熱量を大きくし、下流領域では、加熱熱量を小さく設定あるいは制御する加熱ヒータを設けることが好ましい。

（実施例 2）

図 5 に実施例 2 に係る MOCVD 用気化器を示す。

本例では、輻射防止部 102 の外周に冷却水通路 106 を形成し、また、接続部 23 の外周には冷却手段 50 を設け、輻射防止部 102 の冷却を行った。

また、細孔 101 の出口周辺にくぼみ 107 を設けた。

他の点は実施例 1 と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例 1 の場合よりも良好な一致が見られた。

また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例 1 の場合の約 1/3 倍であった。

（実施例 3）

図 6 に実施例 3 に係る MOCVD 用気化器を示す。

本例では、輻射防止部 102 にテーパー 51 を設けてある。かかるテーパー 51 のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。

他の点は実施例 2 と同様とした。

本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例 2 の場合よりも良好な一致が見られた。

また、分散部本体 1 のガス出口 7 側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

（実施例 4）

図 7 にガス通路の変形実施例を示す。

図 7（a）ではロッド 10 の表面に溝 70 を形成してあり、ロッド 10 の外径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド 10 を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド 10 を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝 70 がガス通路となる。

なお、溝 70 はロッド 10 の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド 10 の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に優れた原料ガスを得ることができる。

図 7（b）はロッド 10 の先端部に混合部を設けた例である。先端部の最も大きな径を分散部本体 1 の内部にあけた孔の内径とほぼ同一としてある。ロッド先端部と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

10

20

30

40

50

なお、(a)、(b)に示した例は、ロッド10の表面に加工を施した例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはいうまでもない。なお、ロッドの設置は、例えば、JISに規定するH7×h6～JS7程度で行うことが好ましい。

(実施例5)

図8に基づき実施例5を説明する。

本例のMOCVD用気化器は、

内部に形成されたガス通路と、

ガス通路に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、

ガス通路に原料溶液5a、5bを供給するための手段と、

原料溶液5a、5bを含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、

を有する分散部8と、

一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前ガス出口7に接続された気化管20と、

気化管20を加熱するための加熱手段と、

を有し、

分散部8から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、

を有し、

分散部8は、円筒状中空部を有する分散部本体1と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド10と、

を有し、

ロッド10の外周の気化器22側に1又は2以上の螺旋状の溝60を有し、

ロッド10は該円筒状中空部に挿入され、

ガス出口7の外側に、細孔101を有し、気化器22側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部101を設けてある。

高速のキャリアガス3が流れるガス通路に原料溶液5が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散する。この点は、実施例1と同様である。

なお、剪断・霧化を最適に行うためには、下記の条件が好ましい。

原料溶液5の供給は、0.005～2cc/minで行うことが好ましく、0.005～0.02cc/minで行うことがより好ましく、0.1～0.3cc/minで行うことがさらに好ましい。複数の原料溶液(溶剤を含む)を同時に供給する場合には、そのトータル量である。

また、キャリアガスは、10～200m/secの速度で供給することが好ましく、100～200m/secがより好ましい。

原料溶液流量とキャリアガス流量は相関関係が有り、最適なせん断・霧化を実現し、超微粒子ミストが得られる流路断面積と形状を選択することは言うまでのない。

本例では、ロッド10の外周には、螺旋状の溝60が形成してあり、かつ、分散部本体1とロッド10の間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝60に沿って旋回流を形成する。

このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に2次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

10

20

30

40

50

以下、本実施例をより詳細に説明する。

本実施例では、一例として4種類の原料溶液5a, 5b, 5c, 5d(5a, 5b, 5cは有機金属原料、5dはTHFなどの溶剤原料)をガス通路に供給するように構成されている。

それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス(「原料ガス」という)を混合するために、本例では、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部65となる。プレミキシング部65において、3種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためには、このミキシング部65の長さは、5~20mmが好ましく、8~15mmがより好ましい。この範囲外の場合、3種類の有機金属の原料ガスのうち1種類のみ濃度が高い混合原料ガスが気化部22に送られてしまうことがある。

10

本例では、ロッド10の上流側の端部66には、平行部67とテーパ部58とを設けてある。分散部本体1の円筒中空部にも平行部67とテーパ部58に対応した、ロッド10の平行部67の外径と同じ内径の平行部と、ロッド10のテーパと同じテーパのテーパ部とを設けてある。従って、ロッド10を図面上左側から挿入すれば、ロッド10は分散部本体1の中空部内に保持される。

本例では、実施例1の場合とは異なり、ロッド10にテーパを設けて保持しているため、3kgf/cm<sup>2</sup>よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド10の移動を防止することができる。すなわち、図8に示す保持技術を採用すれば、3kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、ガス通路の断面積を小さくして、少量のガスでより高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、50~300mm/sの高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

20

なお、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分には、図9(b)に示すように、キャリアガスの通路として溝67a, 67b, 67c, 67dを形成しておく。各溝67a, 67b, 67c, 67dの深さとしては、0.005~0.1mmが好ましい。0.005mm未満では溝の成形加工が困難となる。また、0.01~0.05がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

ロッド10の保持、ガス通路の形成については、実施例1における図1に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

30

螺旋状の溝60は、図9(a)に示すように、1本でもよいが、図10に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分散した原料ガスが得られる。但し、各溝に対するガス流速は10m/sec以上が得られる断面積とする。

螺旋状の溝60の寸法・形状には特に限定されず、図9(c)に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

なお、本例では、図8に示すとおり、ガス通路は、冷却水18により冷却している。

また、本例では、分散部22の入口手前において、拡張部69を独立して設けてあり、この拡張部に長手の輻射防止部102が配置してある。

40

輻射防止部のガス出口7側は細孔101が形成され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がっている。

この拡張部69は実施例3において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分でもある。もちろん、拡張部69を独立して設ける必要はなく、図6に示したように一体化した構成としてもよい。

拡張部69における拡張角度 $\theta$ としては、5~10度が好ましい。 $\theta$ がこの範囲内の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができる。また、 $\theta$ がこの範囲内の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にすることができる。なお、 $\theta$ としては、6~7度がより好ましい。なお、図6に示した実施例の場合においても好ましい $\theta$ の範囲は同様で

50

ある。

(実施例 6)

図 8 に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

|   |             |
|---|-------------|
| 原料溶液導入手量: Sr (DPM) <sub>2</sub>                   | 0.04 cc/min |
| Bi (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | 0.08 cc/min |
| Ta (OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> | 0.08 cc/min |
| THF   | 0.2 cc/min  |

キャリアガス: 窒素ガス

10~350 m/s

10

気化装置としては図 8 に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図 9 に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

原料溶液を原料供給孔 6 から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝 67a には Sr (DPM) <sub>2</sub>、溝 67b には Bi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub>、溝 67c には Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>5</sub>、溝 67d には THF などの溶剤をそれぞれ供給した。

気化部における加熱を行わず、ガス出口 7 において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

その結果を相対値 (図 12 (a) に示す従来例に係る装置を用いた場合を 1 とする) として図 11 に示す。図 11 からわかるように、流速を 50 m/s 以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、100 m/s 以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、200 m/s 以上としても分散粒子径は飽和する。従って、100~200 m/s がより好ましい範囲である。

20

(実施例 7)

本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。

他の点は実施例 6 と同様とした。

実施例 6 では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝 67a の延長部では、Sr (DPM) <sub>2</sub> が、溝 67b の延長部では Bi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub> が、溝 67c の延長部では Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>5</sub> がそれぞれ他の濃度が高かった。

30

しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

(実施例 8)

図 12 及び図 13 に実施例 8 を示す。

従来、酸素の導入は、図 2 に示すように、気化部 22 の下流においてのみ行われていた。従来の技術において形成された膜中に炭素が大量に含有されていることは従来の技術の欄において述べて通りである。また、原料における組成配分と成膜された膜における組成配分とはズレが生じていた。すなわち、原料を化学量論比通りの組成比に調整して気化、成膜を行った場合、実際に成膜された膜は化学量論比からずれた組成の膜となっていた。特に、ビスマスが殆んど含有されない (0.1 at % 程度) 現象が観察された。

40

本発明者はこの原因が酸素の導入位置に関係することを見いだした。すなわち、図 20 に示すように、酸素をガス導入口 4 及び噴出口直近二次酸素供給口 200 及び酸素導入口 (一次酸素供給口) 25 からキャリアガスとともに導入すれば、形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは極めて小さなものとすることができることがわかった。

なお、予めキャリアガスと酸素とを混合しておき、その混合ガスをガス導入口 4 から導入してもよい。

(実施例 9)

図 19、20 に示す気化器、図 21 に示す CVD 装置を用いて、SBT 膜を形成し、さら

50

に分極特性等を評価した。

具体的には気化器の条件及び反応室の条件は下記のように制御し、酸化したシリコン基板上に、白金200nmを形成した基板上に、SBT薄膜を形成した。

具体的条件：

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 0.1モル溶液 (溶媒：ヘキサン)

0.02ml/min.

トリートアミロキシドビスマス Bi (O-t-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub> 0.2モル溶液 (溶媒：ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア Ar = 200 sccm (ガス導入口4から入れる)

10

第一キャリア O<sub>2</sub> = 10 sccm (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア Ar = 20 sccm (ガス導入口200から入れる)

O<sub>2</sub> = 10 sccm (ガス導入口200から入れる)

反応酸素 O<sub>2</sub> = 200 sccm (分散噴出部 下部25から入れる)

反応酸素温度 216℃ (分散噴出部 下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度 475℃

空間温度 299℃

空間距離 30mm

シャワーヘッド温度 201℃

20

反応圧力 1 Torr

成膜時間 20分

その結果

SBT膜厚さ 約300nm (堆積速度 約150nm/min.)

SBT組成 Sr 5.4 at%

Bi 16.4 at%

Ta 13.1 at%

O 61.4 at%

C 3.5 at%

形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは小さく、堆積速度も従来比 約5倍になった。少量の酸素をガス導入口4からキャリアガスとともに導入する効果は極めて大きい事がわかる。カーボン含有量も3.5 at%と少ない。

30

反応酸素200cc/min.を、分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで正確に温度制御(216℃)したため、気化した、有機金属化合物の再凝縮・昇華(固化)を抑制する効果が大きい事が、気化管下部の汚れが無くなった事から確認できた。

このSBT薄膜形成後、酸素雰囲気中で750℃、30分の結晶化処理を行い、上部電極を形成して測定評価した所、優れた結晶化特性と分極特性を示した。これを図17, 18に示した。

ガス導入口4または噴出口直近の一次酸素供給口から酸素等の酸化性ガスを導入しさえすれば、図2に示すように、気化部の下流において同時に酸素を導入して酸素の量を適宜制御することが、より組成比のズレを小さくし、また、炭素含有量を減少させる上から好ましい。

40

形成された膜中における炭素の含有量を従来の5%~20%に減少させることができる。

図20を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移載する。

この時 気化器には、

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 0.1モル溶液 (溶媒：ヘキサン)

0.02ml/min.

50



トリートアミロキシドビスマス  $\text{Bi}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar}=200\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2=10\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。

この時、圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torrに制御される。

ウエーハを移載し数分後、温度が安定したら、

バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1モル 10  
溶液 (溶媒:ヘキサン)

0.02ml/min.

トリートアミロキシドビスマス  $\text{Bi}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア  $\text{Ar}=200\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア  $\text{O}_2=10\text{ sccm}$  (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア  $\text{Ar}=20\text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

$\text{O}_2=10\text{ sccm}$  (ガス導入口200から入れる)

反応酸素  $\text{O}_2=200\text{ sccm}$  (分散噴出部 下部25から入れる)

反応酸素温度 216℃ (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御) 20

ウエーハ温度 475℃

反応圧力チャンバー圧力は、1 Torrに制御する。

(記載されていない圧力自動調整弁による)

所定の時間 (此处では20分) が経過したら、

バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、堆積を終了する。

反応チャンバーを高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1分後にロードロックチャンバーへウエーハを取り出す。

キャパシタ構造

Pt (200nm) / CVD SBT (300nm) / Pt (175nm) / Ti (30nm) /  $\text{SiO}_2$  / Si 30

キャパシタ作成プロセス

下部電極形成 Pt (175nm) / Ti (30nm) CVD SBT膜形成 (300nm)

SBT膜結晶化処理 (拡散炉アニール: ウエーハ750℃、30min、 $\text{O}_2$  雰囲気)

上部電極形成 Pt (200nm)

アニール: 650℃、 $\text{O}_2$ 、30min

従来 反応酸素 (例: 200 sccm) は、室温状態で、気化管に入れていたため、有機金属ガスが、冷却されて、気化管に付着・堆積していた。

気化部下部から供給する、反応酸素の温度制御を行う場合従来、ステンレス管 (1/4 - 1/16 inch 外形、長さ10 - 100cm) の外部にヒータを巻きつけて、ステンレス管外壁の温度を制御 (例: 219℃) していた。 40

ステンレス管外壁の温度 (例: 219℃) = 内部を流れる酸素 (流量200 sccm) の温度と考えて居た。

ところが、酸素温度を微細な熱伝対で測定したら、上記例では、約35℃にしか、昇温されていなかった。

そこで、加熱後の酸素温度を、直接微細な熱伝対で測定し、加熱ヒータ温度を制御して、酸素温度を正確に制御した。

管を流れる酸素等ガスを昇温することは容易ではなく、加熱管内に充填物をいれて、熱交換効率の向上を図り、加熱された酸素ガス温度を測定して加熱ヒータ温度を適正に制御し 50

た。かかる制御のための手段が図20に示すヒートエクスチェンジャーである。

(実施例10)

図14に実施例10を示す。

前記実施例は、単一の原料溶液のそれぞれにガスを吹き付けることにより噴霧化し、その後噴霧化した原料溶液を混合するものであったが、本例は、複数の原料溶液を混合し、次いで、混合原料溶液を噴霧化するための装置である。本例は、原料溶液5a、5bを供給する複数の溶液通路130a、130bと、複数の溶液通路130a、130bから供給される複数の原料溶液5a、5bを混合する混合部109と、一端が混合部109に連通し、気化部22側となる出口017を有する供給通路110と、供給通路110内において、混合部109から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路120と、供給通路110内を冷却するための冷却手段とが形成されている分散器150と、

一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が分散器150の出口107に接続された気化管と、気化管を加熱するための加熱手段2とを有し、前記分散器150から送られてきた、原料溶液を含むガスを加熱して気化させるための気化部22とを有し、出口107の外側に細孔101を有する輻射熱防止材102が配置されている。

本例では、混合しても反応が進行しない原料溶液に有効であり、一旦混合後噴霧化するため、噴霧化後混合する場合に比べ組成が正確となる。また、混合部109における混合原料溶液の組成を分析するための手段(図示せず)を設けておき、分析結果に基づき原料溶液5a、5bの供給量を制御すればより一層正確な組成を得ることが可能となる。

また、本例では、ロッド(図1の10)を用いる必要がないため、ロッドを伝播した熱が供給通路110内を加熱するということがない。さらに、噴霧化後混合する場合に比べ供給通路110の断面積を小さくでき、ひいては出口107の断面積を小さくすることができるため輻射により供給通路110内を加熱するということが少ない。従って、輻射防止部102を設けずとも結晶の析出などを少なくすることができる。ただ、より一層結晶の析出などを防止したい場合は図14に示したように輻射防止部102を設けてもよい。

なお、以上の実施例において、細孔は一つの例を示したがもちろん複数でもよい。また、細孔の径としては2mm以下が好ましい。複数設ける場合にはさらに小さい径とすることも可能である。

また、以上の実施例において、キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角(30度)の場合、溶液はガスに引かれる。90度以上であれば、溶液はガスに押される。従って、30~90度が好ましい。具体的には、溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度が大きい場合や流量が大きい場合はより鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。従って、実施にあたっては、粘度・流量に対応する最適角度を予め実験などにより求めておけばよい。

また、以上の実施例において、シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けることが好ましい。

さらに、原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けることが好ましい。脱気せず、マスフローコントローラに原料溶液を導入すると成膜された膜のばらつきが同一ウエハ上あるいは他のウエハ同士との間で生じる。ヘリウムなどを脱気後にマスフローコントローラに原料溶液を導入することにより上記膜厚のばらつきが著しく減少する。

原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けることによりより一層膜厚のばらつきを防止することができる。また、化学的に不安定な原料溶液の変質を防ぐこともできる。SBT薄膜を形成する際は、5℃~20℃の範囲で、精密に制御する。特に12℃±1℃が望ましい。

また、図22、23に示すようなシリコン基板等の基板表面へ所定のガスを吹き付け該基板表面へ表面処理を施す基板表面処理装置において、熱媒体の貫流の為に熱媒体入口32

0と接続された上流環301と、前記所定の熱媒体の熱媒体出口321と接続された下流環302と、前記上流環1と下流環2との間を互いに平行方向に接続し前記熱媒体の流路を形成する少なくとも2個の熱伝達路303a、303bとを有し、隣接する前記熱伝達路303a、303b間の前記上流環1から下流環302への流路方向を交互とし、前記ガスを所定の温度とするための熱媒体循環路が構成されたものとするのが好ましい。

また、前記基板表面処理装置は、さらに、前記熱媒体循環路内の所定平面内であり、前記平行方向の前記熱媒体の流路の形成された平面内に前記熱媒体循環路と熱的に接続された熱交換板304を有し、該熱交換板304の前記平面内を前記熱媒体により略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

さらに、前記熱交換板304の前記平面内には、該平面の垂直方向へ前記所定のガスを通過させる複数の通気孔が形成され、該通気孔を通過する前記所定のガスを、前記平面内において略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

これにより、熱媒体循環路の隣接する熱伝達路間の上流環から下流環への流路方向を交互として構成される。このため、熱伝達路に隣接する領域の温度差が高／低／高／低・・・と構成される。本構成により、熱交換板を均一に加熱、あるいは冷却することが可能となる。また、さらに、平行方向の熱媒体の流路の形成された平面内に熱媒体循環路と熱的に接続された熱交換板を有している。よって、この熱交換板の平面内を熱媒体により略均一温度に熱することを可能となる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用などの成膜装置その他装置用気化器を提供することができる。

本発明によれば、有機金属材料が均一分散された気化ガスを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

第1図は、実施例1に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第2図は、実施例1に係るMOCVD用気化器の全体断面図である。

第3図は、MOCVDのシステム図である。

第4図は、リザーブタンクの正面図である。

第5図は、実施例2に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第6図は、実施例3に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

第7図は、(a)、(b)ともに、実施例4に係り、MOCVD用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。

第8図は、実施例5に係るMOCVD用気化器を示す断面図である。

第9図は、実施例5に係るMOCVD用気化器に使用するロッドを示し、(a)は側面図(b)はX-X断面図、(c)はY-Y断面図である。

第10図は、図9(a)の変形例を示す側面図である。

第11図は、実施例6における実験結果を示すグラフである。

第12図は、実施例8を示す側断面図である。

第13図は、実施例8のガス供給システムを示す概念図である。

第14図は、実施例9を示す断面図である。

第15図は、直近の従来技術を示す断面図である。

第16図は、(a)、(b)ともに従来のMOCVD用気化器を示す断面図である。

第17図は、SBT薄膜の結晶化特性を示すグラフである。

第18図は、結晶化したSBT薄膜の分極特性を示すグラフである。

第19図は、気化器の詳細図である。

第20図は、気化器の全体図である。

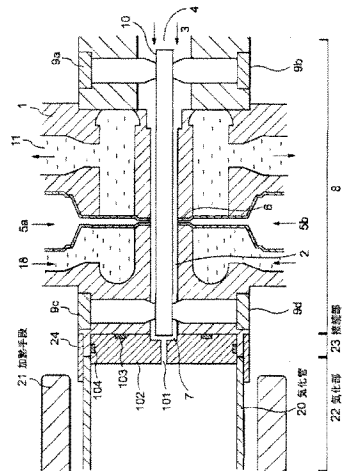
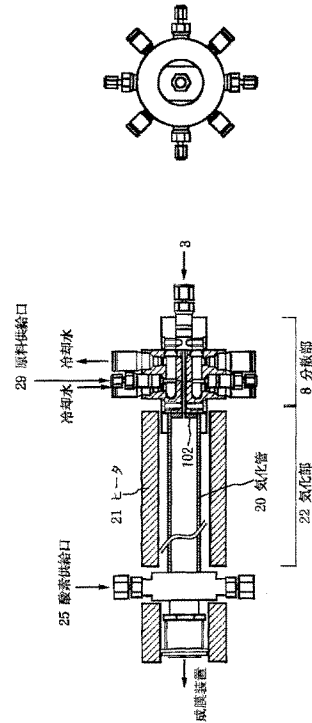
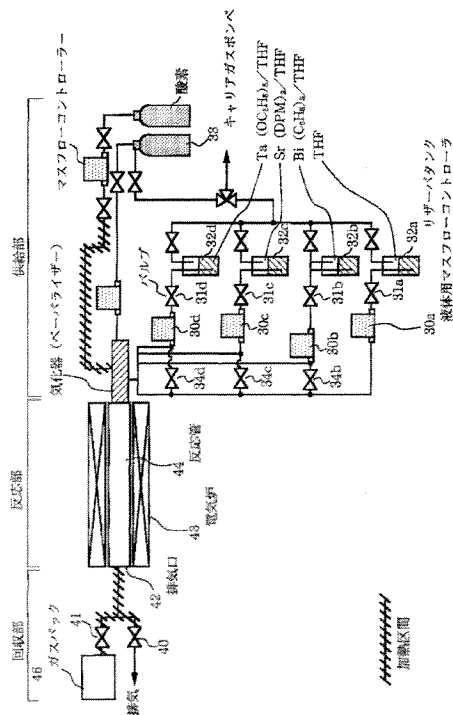
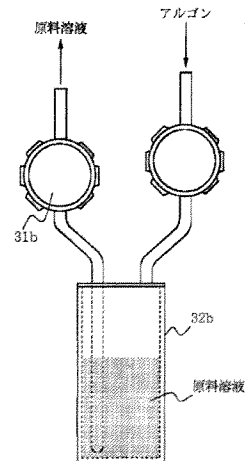
第21図は、気化器を用いるSBT薄膜CVD装置の例を示す図である。

第22図は、成膜装置例を示す断面図である。

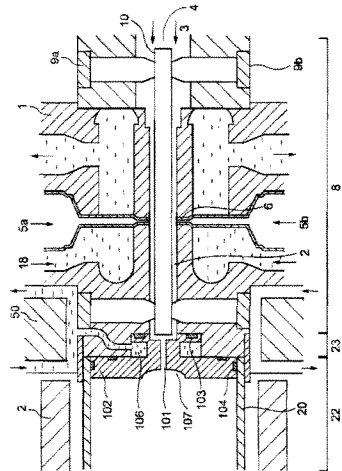
第23図は、図22においても散られる熱媒体循環の構成を示す図である。

符号の説明

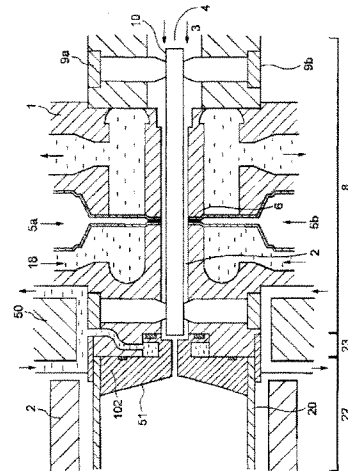
|                        |                              |    |
|------------------------|------------------------------|----|
| 1                      | 分散部本体、                       |    |
| 2                      | ガス通路、                        |    |
| 3                      | キャリアガス、                      |    |
| 4                      | ガス導入口、                       |    |
| 5                      | 原料溶液、                        |    |
| 6                      | 原料供給孔、                       |    |
| 7                      | ガス出口、                        |    |
| 8                      | 分散部、                         |    |
| 9 a, 9 b, 9 c, 9 d     | ビス、                          |    |
| 10                     | ロッド、                         | 10 |
| 18                     | 冷却するための手段（冷却水）、              |    |
| 20                     | 気化管、                         |    |
| 21                     | 加熱手段（ヒータ）、                   |    |
| 22                     | 気化部、                         |    |
| 23                     | 接続部、                         |    |
| 24                     | 継手、                          |    |
| 25                     | 酸素導入手段（一次酸素（酸化性ガス）供給口、）、     |    |
| 29                     | 原料供給入口、                      |    |
| 30 a, 30 b, 30 c, 30 d | マスフローコントローラ、                 |    |
| 31 a, 31 b, 31 c, 31 d | バルブ、                         | 20 |
| 32 a, 32 b, 32 c, 32 d | リザーブタンク、                     |    |
| 33                     | キャリアガスポンペ、                   |    |
| 42                     | 排気口、                         |    |
| 40                     | バルブ、                         |    |
| 44                     | 反応管、                         |    |
| 46                     | ガスパック、                       |    |
| 51                     | テーパー、                        |    |
| 70                     | 溝、                           |    |
| 101                    | 細孔、                          |    |
| 102                    | 輻射防止部、                       | 30 |
| 200                    | 酸素導入手段（2次酸素（酸化性ガス）、キャリア供給口、） |    |
| 301                    | 上流環                          |    |
| 302                    | 下流環                          |    |
| 303 a, 303 b           | 熱伝達路                         |    |
| 304                    | 熱交換板                         |    |
| 304 a                  | ガス通気孔ガスノズル                   |    |
| 306                    | 排気口                          |    |
| 308                    | オリフィス                        |    |
| 312                    | 基板加熱ヒータ                      |    |
| 320                    | 熱媒体入口                        | 40 |
| 321                    | 熱媒体出口                        |    |
| 390                    | 入熱媒体                         |    |
| 391                    | 出熱媒体                         |    |
| 3100                   | シリコン基板                       |    |

【図 1】  
第1図【図 2】  
第2図【図 3】  
第3図【図 4】  
第4図

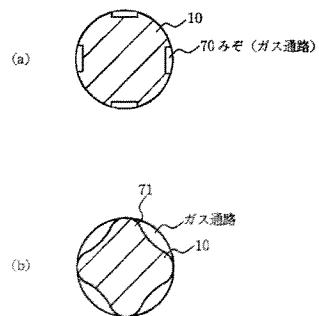
【図 5】  
第5図



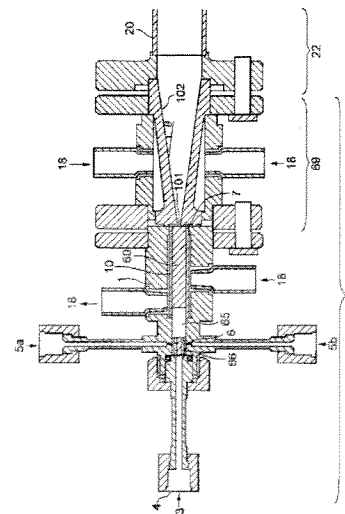
【図 6】  
第6図



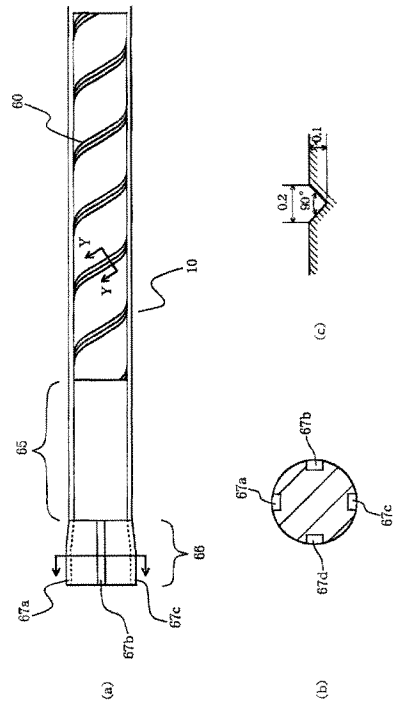
【図 7】  
第7図



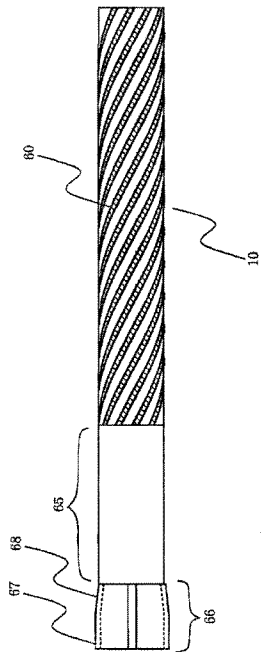
【図 8】  
第8図



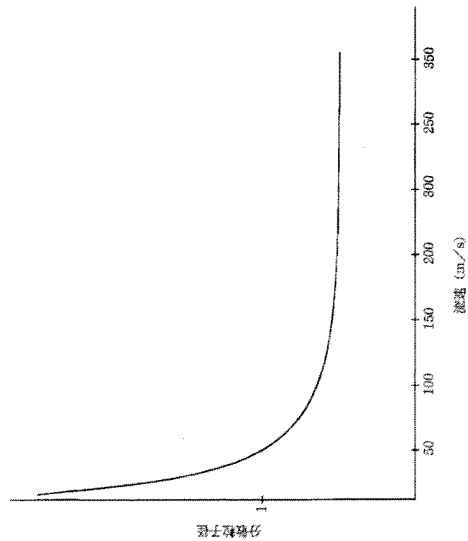
【図 9】  
第 9 図



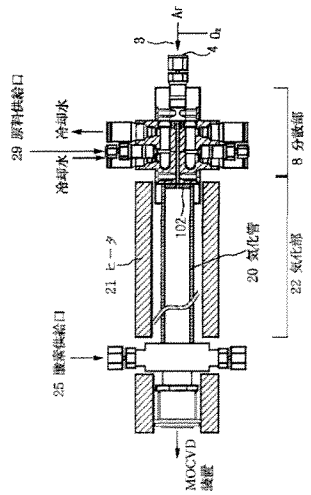
【図 10】  
第 10 図



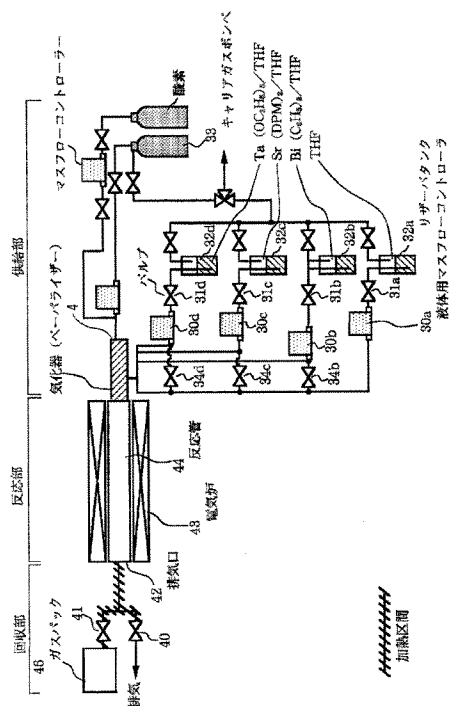
【図 11】  
第 11 図



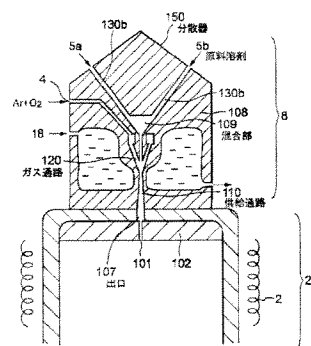
【図 12】  
第 12 図



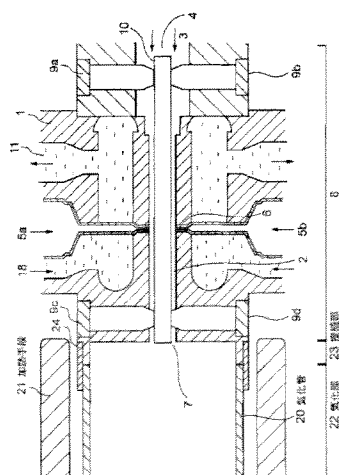
【図 13】  
第13図



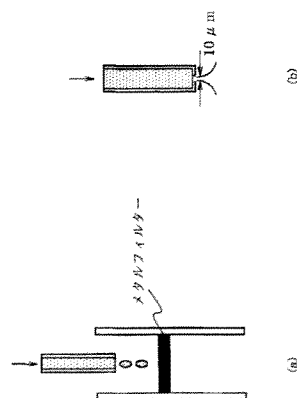
【図 1 4】  
第 1 4 図



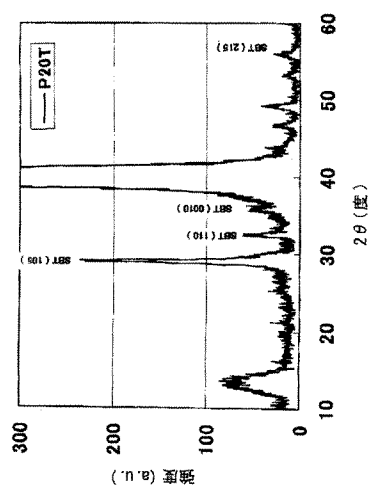
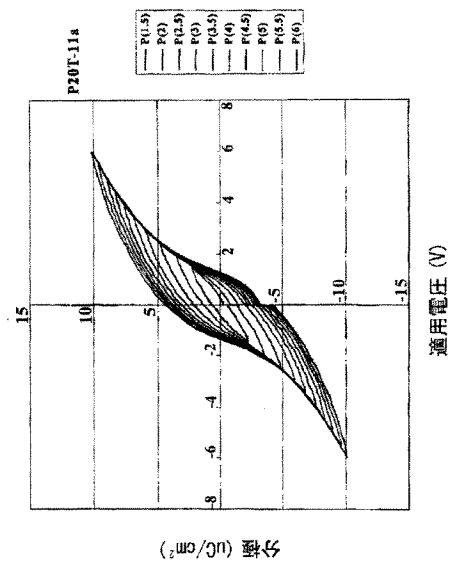
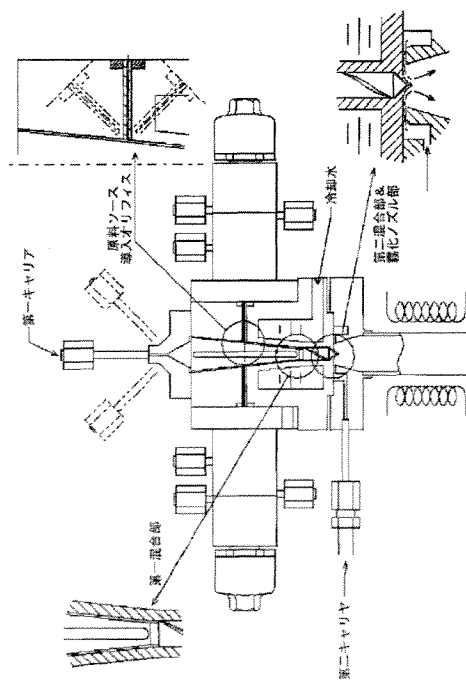
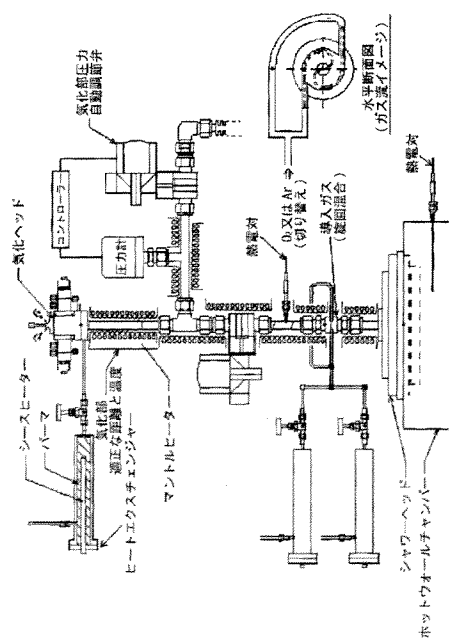
【図 15】  
第15図



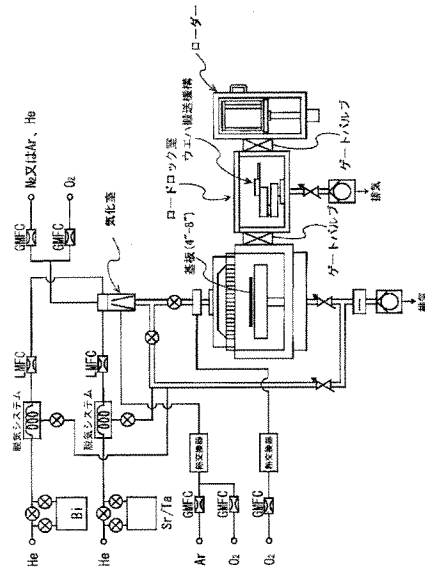
【図 16】  
第16図



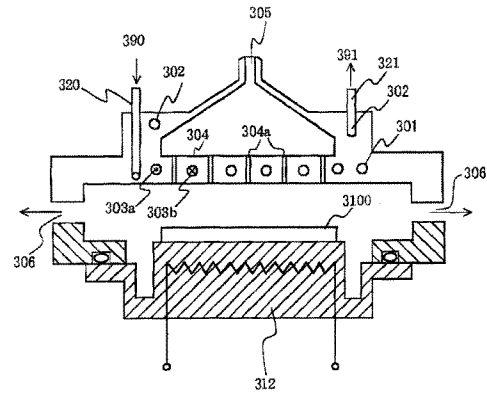


【図 17】  
第17図【図 18】  
第18図【図 19】  
第19図【図 20】  
第20図

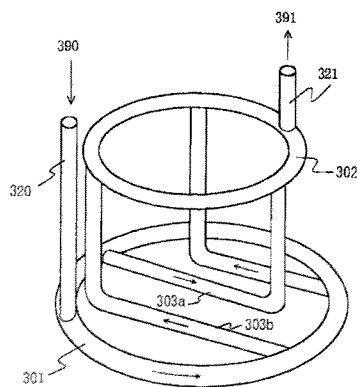
【図 2 1】  
第 2 1 図



【図 2 2】  
第 2 2 図



【図 2 3】  
第 2 3 図



## 【国際調査報告】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT  |  | International application No.<br>PCT/JP02/00330                                 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>Int.Cl. H01L23/31   |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl. H01L23/31   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |  |   |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| X  | JP 2000-216150 A (K.K. Watanabe Shoko),<br>04 August, 2000 (04.08.00),<br>Par. Nos. [0012], [0014], [0041], [0179]; Figs. 2,<br>5, 8<br>(Family: none)                                       | 1-26<br>27-87   |
| Y  | WO 99/02756 A (Symetrix Corp.),<br>21 January, 1999 (21.01.99),<br>Fig. 1<br>& US 5997642 A & EP 998594 A<br>& CN 1263569 A & JP 2001-509641 A<br>Page 25, lines 4 to 5<br>& KR 2001021904 A | 27-87   |
| Y  | JP 7-054151 A (Matsushita Electric Industrial Co.,<br>Ltd.),<br>28 February, 1995 (28.02.95),<br>Page 3, right column, lines 21 to 29<br>(Family: none)                                      | 27-87   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"B" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underscored the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"Z" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>10 April, 2002 (10.04.02)   |  | Date of mailing of the international search report<br>23 April, 2002 (23.04.02) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office   |  | Authorized officer  |
| Facsimile No.  |  | Telephone No.   |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00330

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| Y   | JF 58-180017 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology),<br>21 October, 1983 (21.10.83),<br>Claim 3<br>(Family: none) | 27-87                 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

|   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
|---|---|--------------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|--|---------------------------------------|--|--|--|--------------------------|------------------|-----------------------------|--|
| 国際調査報告  |   | 国際出願番号 PCT/JP02/00330                |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl. H01L23/31   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int. Cl. H01L23/31   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br>日本国実用新案公報 1922-1996<br>日本国実用新案公報 1971-2002<br>日本国実用新案登録公報 1996-2002<br>日本国実用新案公報 1994-2002  |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| C. 関連すると認められる文献   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号                     |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| X<br>Y  | JP 2000-216150 A (株式会社渡邊商行)、2000.08.04、【0012】、【0014】、【0041】、【0179】、図2、図5、図8 (ファミリーなし)   | 1-26<br>27-87                        |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| Y   | WO 99/02756 A (SYMETRIX CORPORATION) 1999.01.21, FIG. 1&US 59976 42 A&EP 998594 A&CN 1263569 A&JP 2001-509641 A、第25頁第4-5行&KR 2001021904 A | 27-87                                |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| Y   | JP 7-054151 A (松下電器産業株式会社)、1995.02.28、第3頁右欄第21-29行 (ファミリーなし)  | 27-87                                |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の縦きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般技術水準を示すもの</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」優先権主張に基拠する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table> |   |                                      | * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 | 「A」特に関連のある文献ではなく、一般技術水準を示すもの | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの | 「L」優先権主張に基拠する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの | 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 | 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 |  |
| * 引用文献のカテゴリー  | の日の後に公表された文献  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般技術水準を示すもの  | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの   | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 「L」優先権主張に基拠する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  | 「&」同一パテントファミリー文献  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願   |   |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 国際調査を完了した日<br>10.04.02  | 国際調査報告の発送日<br>23.04.02  |                                      |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |
| 国際調査機関の名称及び宛先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区蔵前三丁目4番3号   | 特許庁審判官 (権限のある職員)<br>加藤 浩一   | 4R 8617<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3425 |              |              |                              |  |                                       |  |  |  |                          |                  |                             |  |

| 国際調査報告                |   | 国際出願番号 PCT/JP02/00330 |
|-----------------------|---|-----------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                       |
| 引用文献の<br>カテゴリ*        | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                           | 関連する<br>請求の範囲の番号      |
| Y                     | JP 58-180017 A(工業技術院長), 1983. 10. 21、特許請求の範囲第 3 項 (ファミリーなし) | 27-87                 |

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TC),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

(72)発明者 梅田 優

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 株式会社渡邊商行内

(72)発明者 深川 満

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号 株式会社ワコム電創内

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

# (WO/2002/058141) CARBURETOR, VARIOUS TYPES OF DEVICES USING THE CARBURETOR, AND METHOD OF VAPORIZATION

| Biblio. Data | Description | Claims | National Phase | Notices | Documents |
|--------------|-------------|--------|----------------|---------|-----------|
|--------------|-------------|--------|----------------|---------|-----------|

Latest bibliographic data on file with the International Bureau



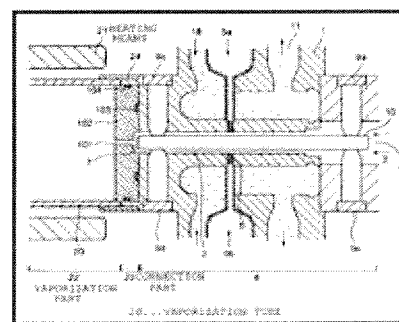
Pub. No.: WO/2002/058141 International Application No.: PCT/JP2002/000330  
Publication Date: 25.07.2002 International Filing Date: 18.01.2002  
Chapter 2 Demand Filed: 19.08.2002

IPC: C23C 16/40 (2006.01), C23C 16/448 (2006.01), H01L 21/316 (2006.01), H01L 21/8246 (2006.01), H01L 27/115 (2006.01), H01L 21/02 (2006.01)

Priority Data: 2001-010827 18.01.2001 JP  
2001-392833 18.11.2001 JP

Title: CARBURETOR, VARIOUS TYPES OF DEVICES USING THE CARBURETOR, AND METHOD OF VAPORIZATION

**Abstract:** A carburetor usable for long period without causing a clogging and capable of stably feeding raw material to a reaction part, comprising a diffusion part (8) having a gas passage (2) formed inside a diffusion part body (1), a gas inlet (4) for leading pressurized carrier gas (3) into the gas passage (2), a means (6) for feeding raw material solution (5) into the carrier gas passing through the gas passage (2), a gas outlet (7) for feeding the carrier gas including the diffused raw material solution (5) to a vaporization part (22), and a means (18) for cooling the carrier gas flowing through the inside of the gas passage (2), and a radiation prevention part (102) having a vaporization tube (20) connected to the reaction part of a device and the gas outlet (7) of the diffusion part (8), a heater (21) for heating the vaporization tube (20), a vaporization part (22) for heating and vaporizing the carrier gas having raw material solution distributed therein, and a small hole (101) provided on the outside of the gas outlet (7).



**Designated States:** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
African Regional Intellectual Property Org. (ARIPO) (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW)  
Eurasian Patent Organization (EAPO) (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)  
European Patent Office (EPO) (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)  
African Intellectual Property Organization (OAPI) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publication Language: Japanese (JA)

Filing Language: Japanese (JA)





US 20080193645A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**  
**Toda et al.**(10) **Pub. No.: US 2008/0193645 A1**(43) **Pub. Date: Aug. 14, 2008**(54) **VAPORIZER AND VARIOUS DEVICES USING  
THE SAME AND AN ASSOCIATED  
VAPORIZING METHOD**(30) **Foreign Application Priority Data**Jan. 18, 2001 (JP) ..... 2001-010827  
Nov. 18, 2001 (JP) ..... 2001-392833(76) Inventors: **Masayuki Toda**, Yonezawa-shi  
(JP); **Masaki Kusuhashi**, Tokyo  
(JP); **Masaru Umeda**, Tokyo (JP);  
**Mitsuru Fukagawa**, Tokyo (JP)**Publication Classification**(51) **Int. Cl.**  
**C23C 16/44** (2006.01)  
(52) **U.S. Cl.** ..... 427/255.23  
(57) **ABSTRACT**Correspondence Address:  
**YOUNG & THOMPSON**  
209 Madison Street, Suite 500  
ALEXANDRIA, VA 22314

A vaporizer has gas passage formed inside of main body of a dispersion part, a gas inlet opening to introduce pressurized carrier gas into gas passage, a part to supply raw materials solution to carrier gas passing gas passage, a gas outlet to send carrier gas including dispersed raw material solution to vaporization part, a dispersion part to flow through gas passage having a part to cool, a vaporization pipe connected with a reaction part and gas outlet of dispersion part of the device, and a heater to heat vaporization pipe is provided, a vaporization part to heat and vaporizes the carrier gas where raw materials solution is dispersed is provided, and a radiation prevention portion having small hole for the outside of gas outlet is provided.

(21) Appl. No.: **11/496,407**(22) Filed: **Aug. 1, 2006****Related U.S. Application Data**

(62) Division of application No. 10/466,528, filed on Dec. 8, 2003, now Pat. No. 7,246,796.

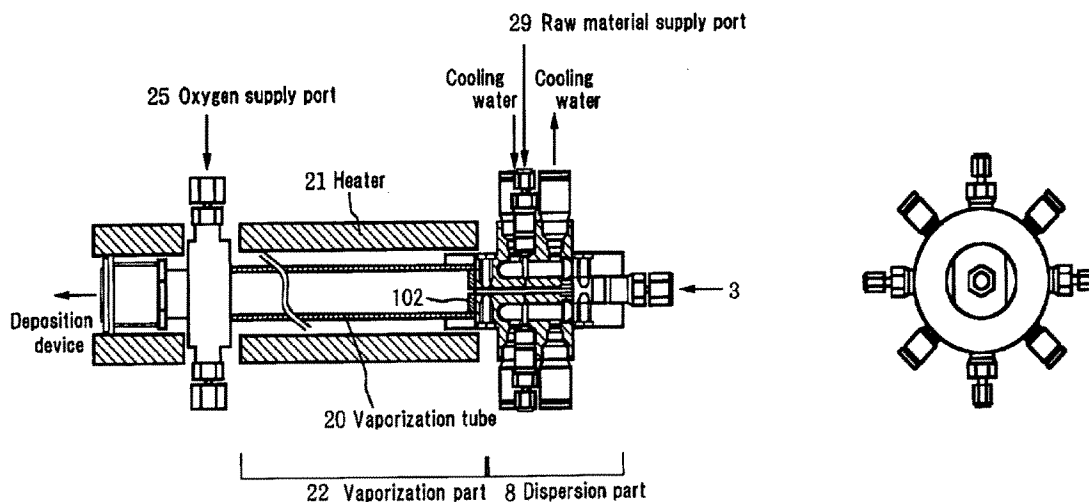


Fig. 1

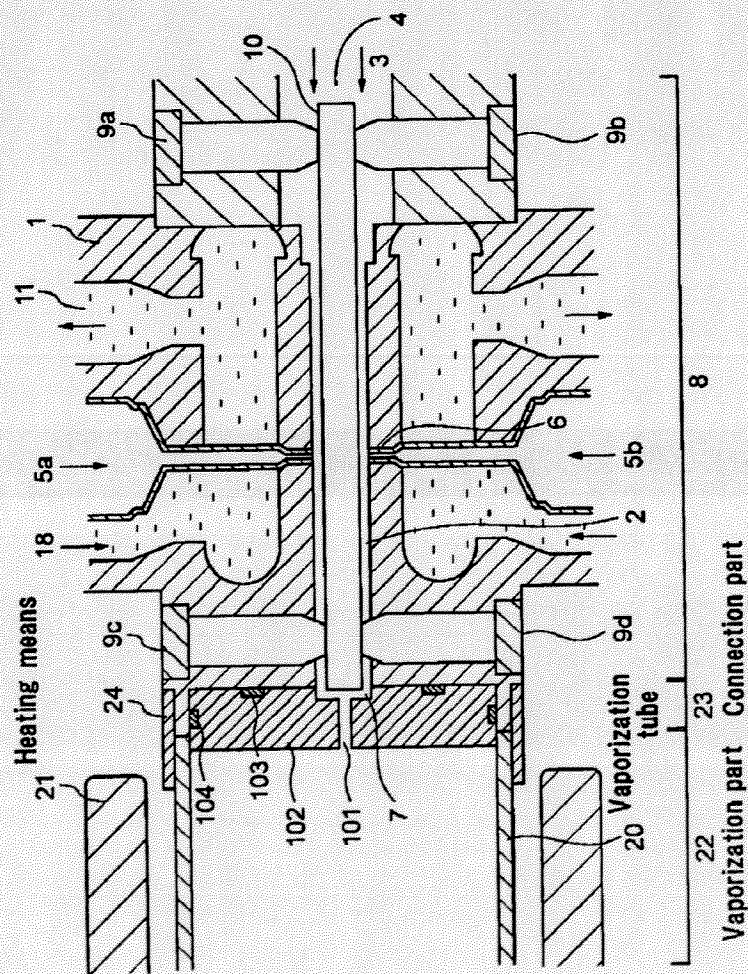


Fig. 2

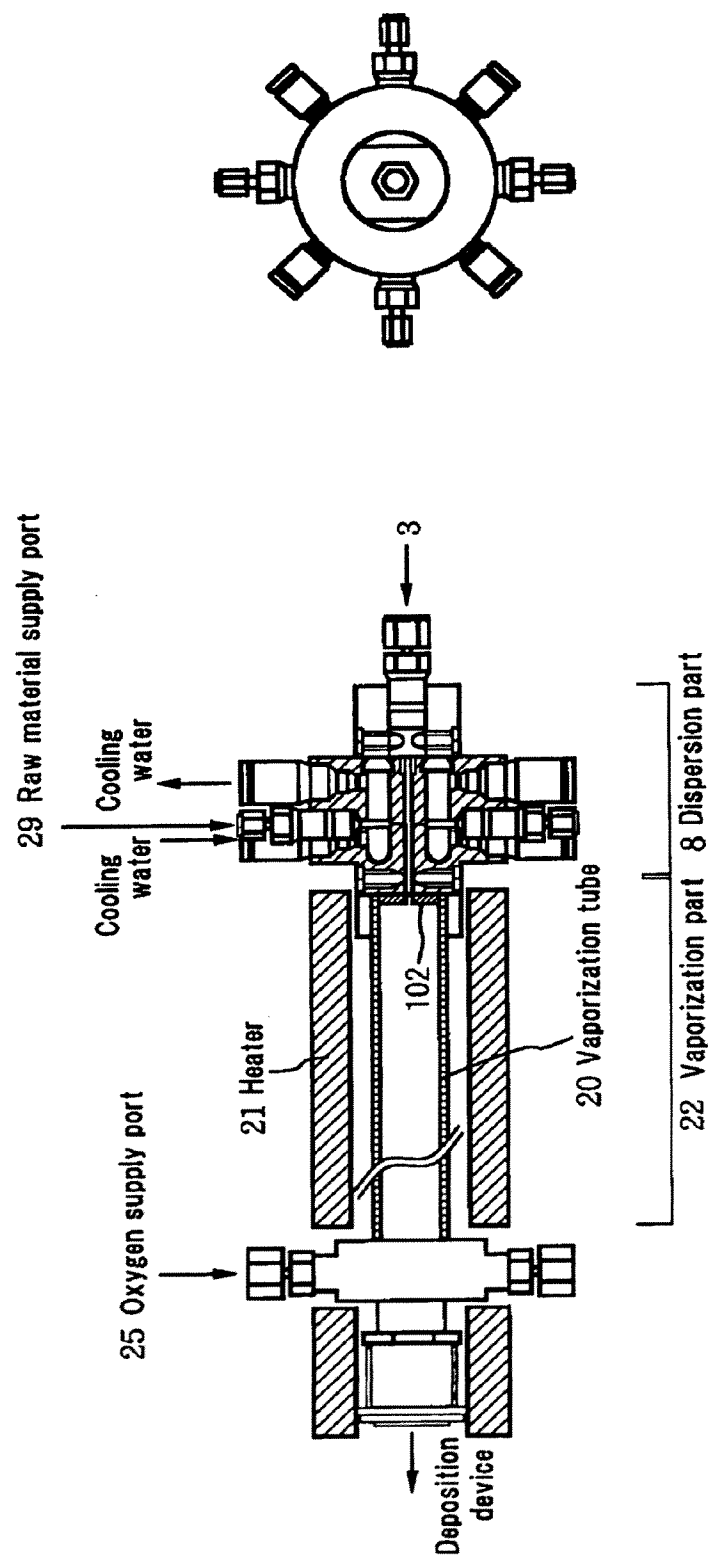


Fig. 3

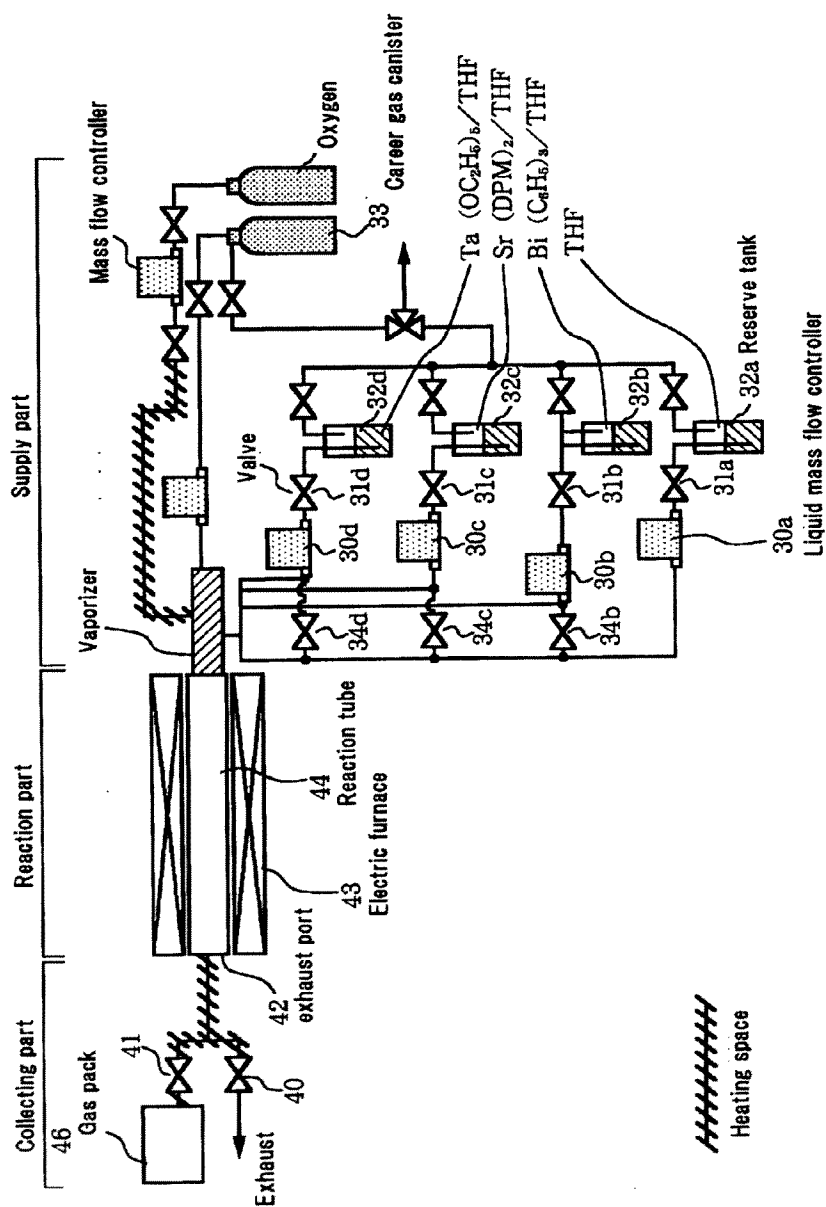


Fig. 4

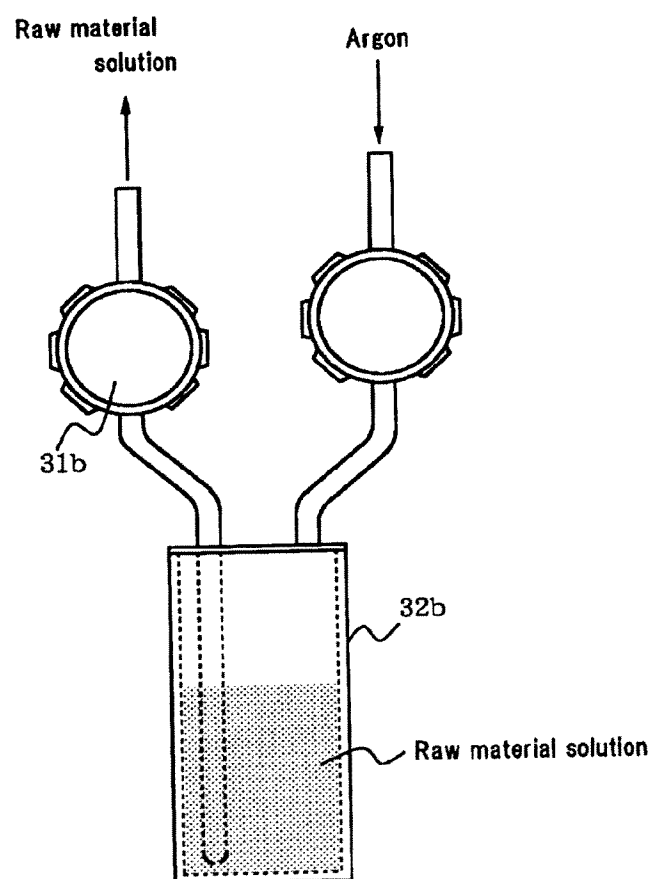


Fig. 5

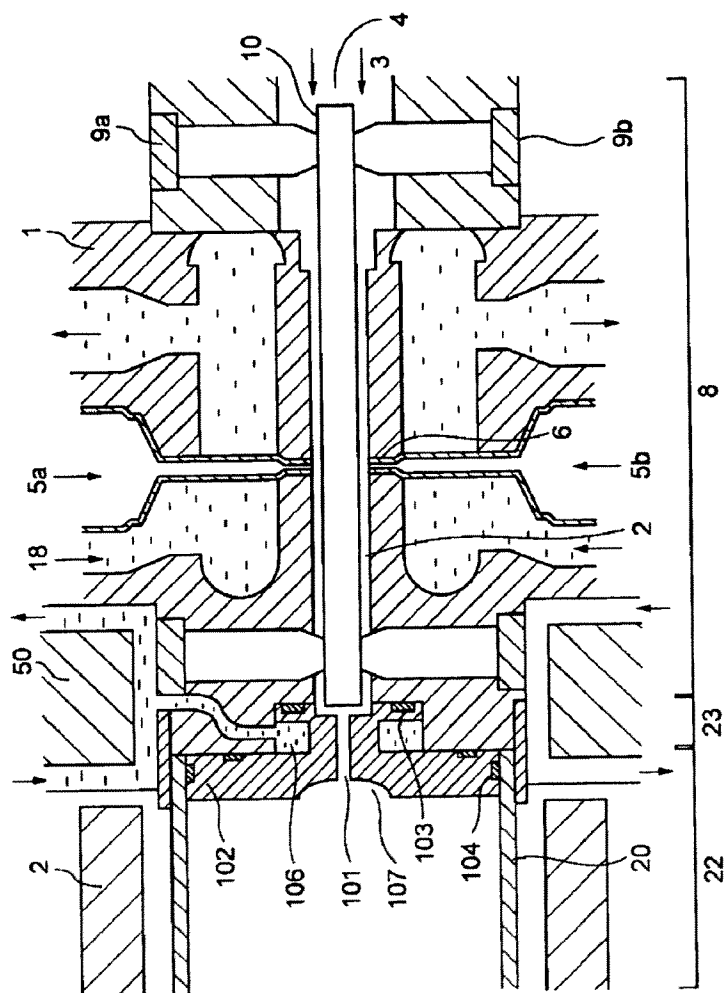


Fig. 6

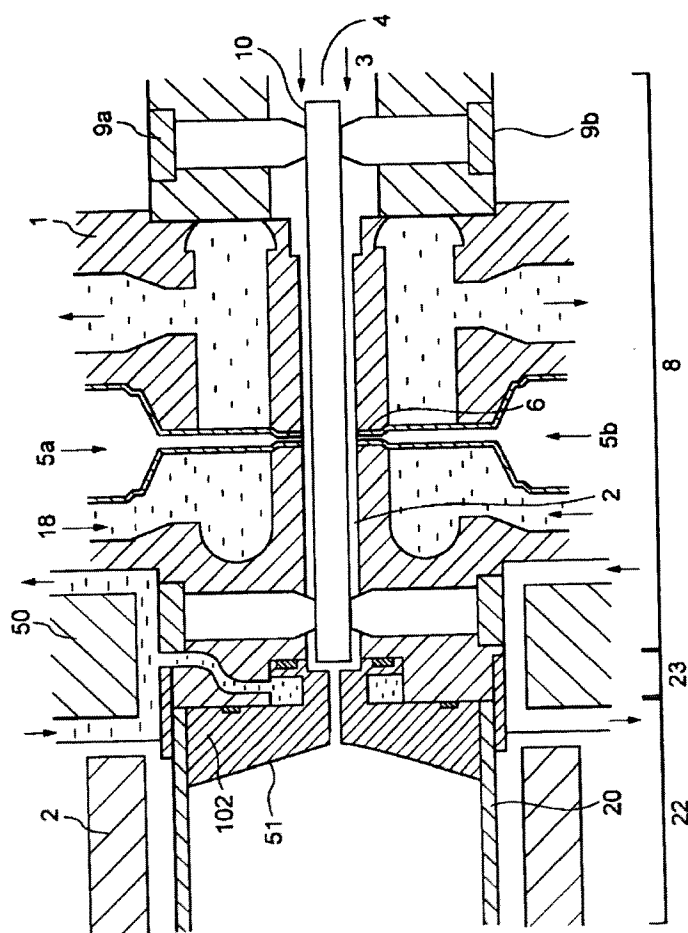


Fig. 7

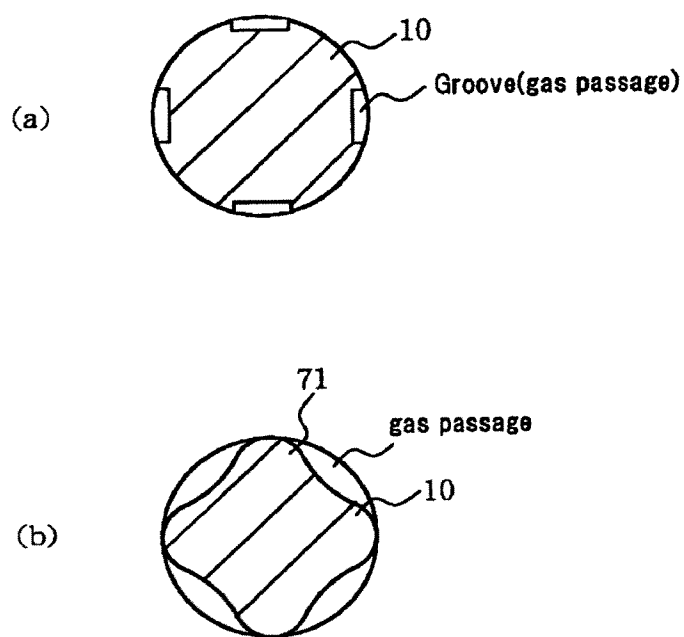




Fig. 8

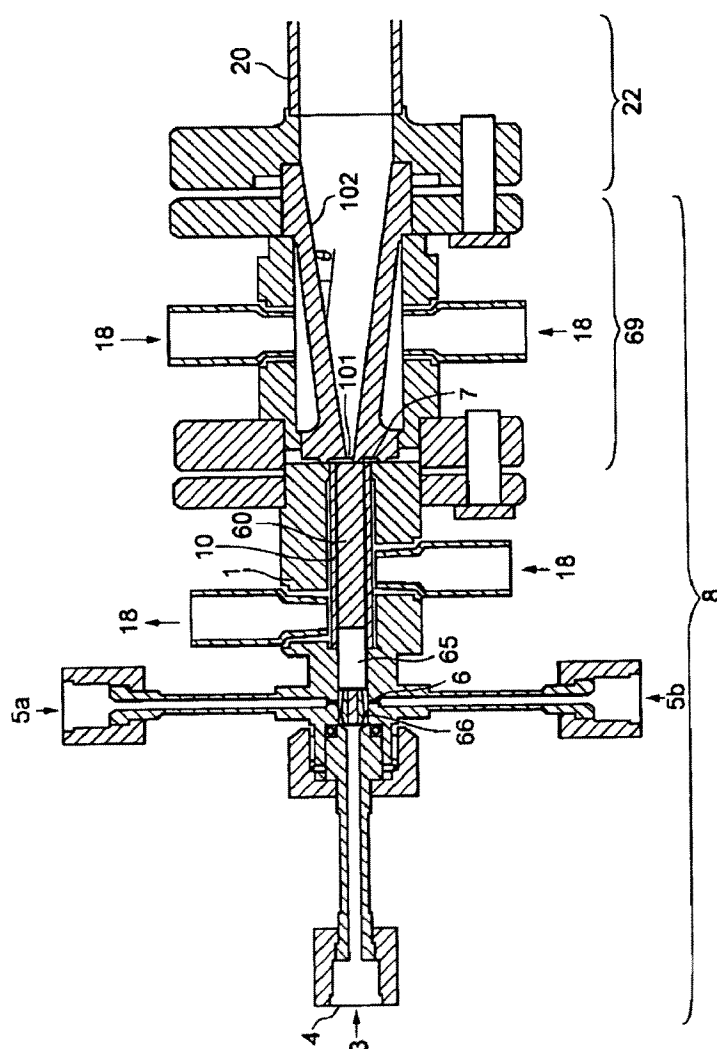


Fig. 9

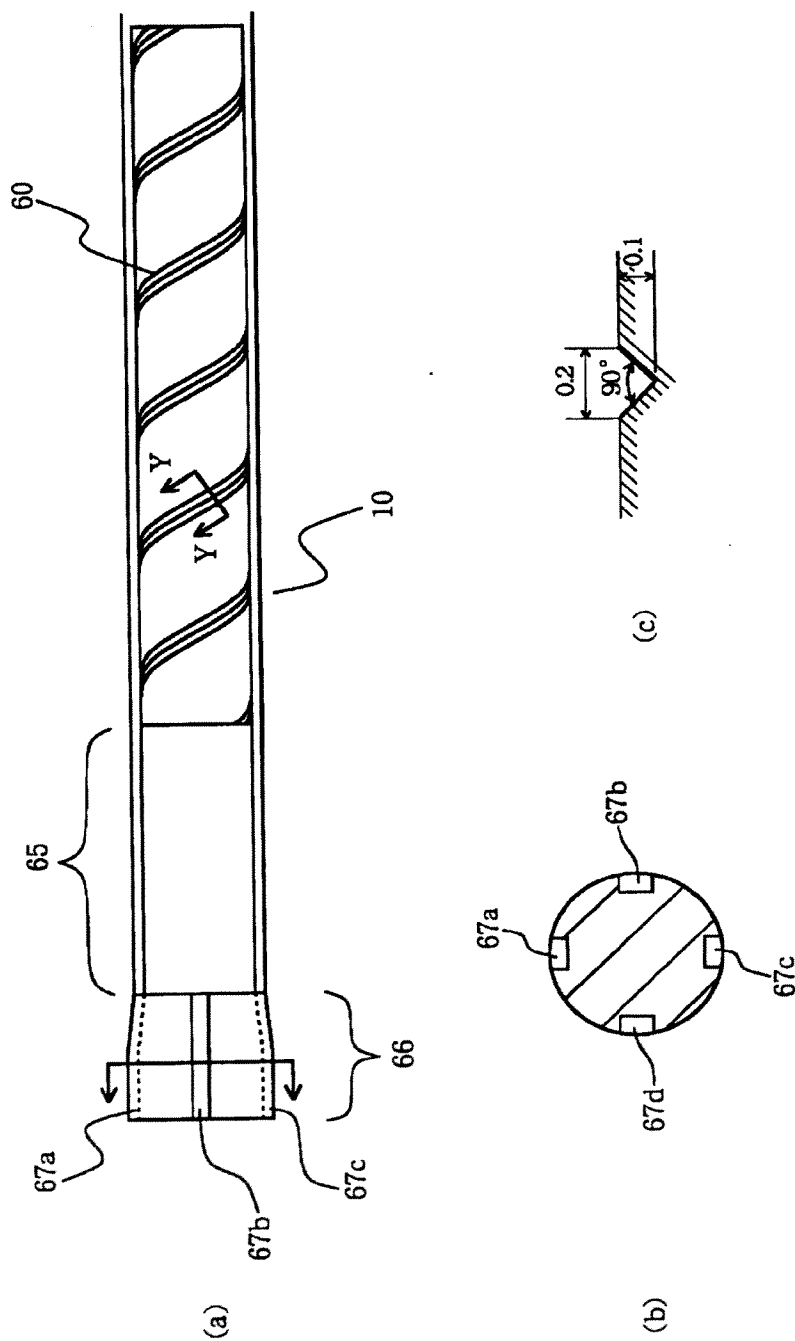


Fig. 10

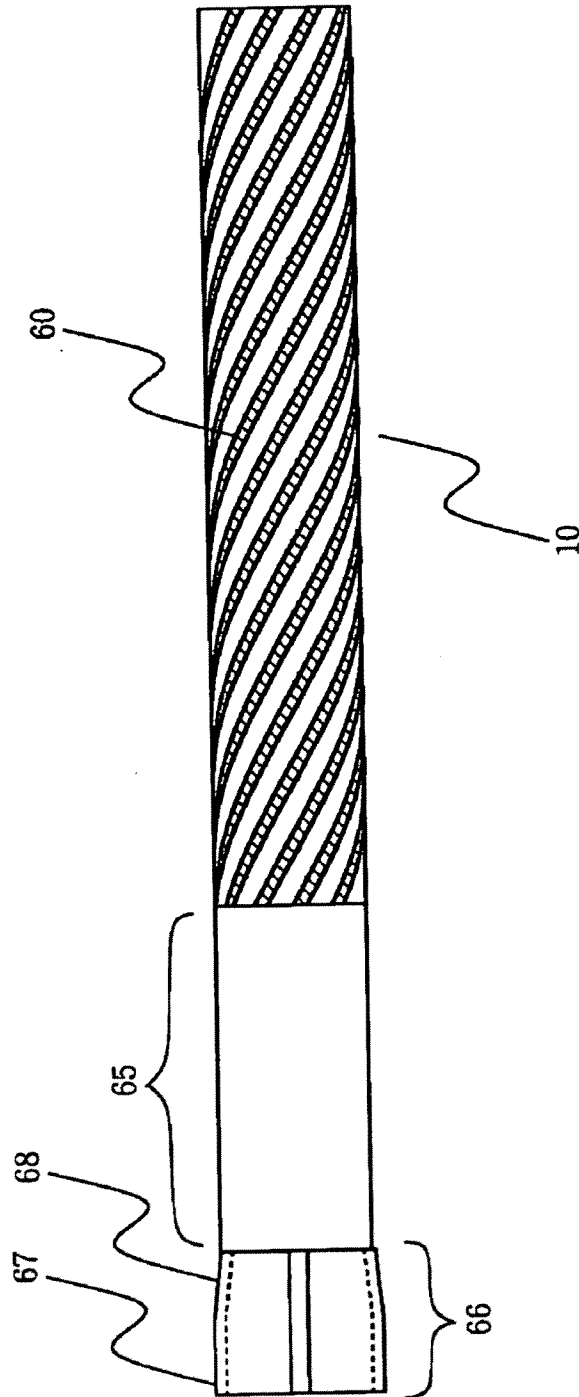


Fig. 11

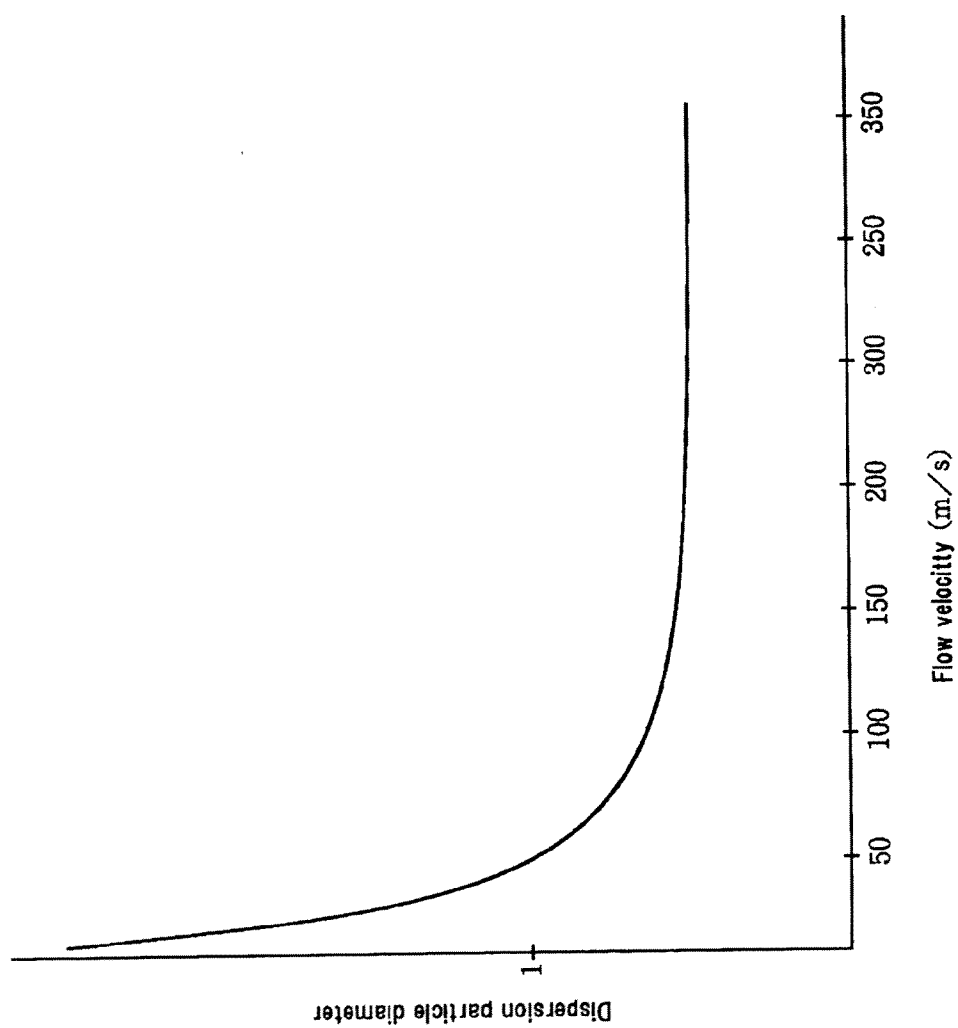


Fig. 12

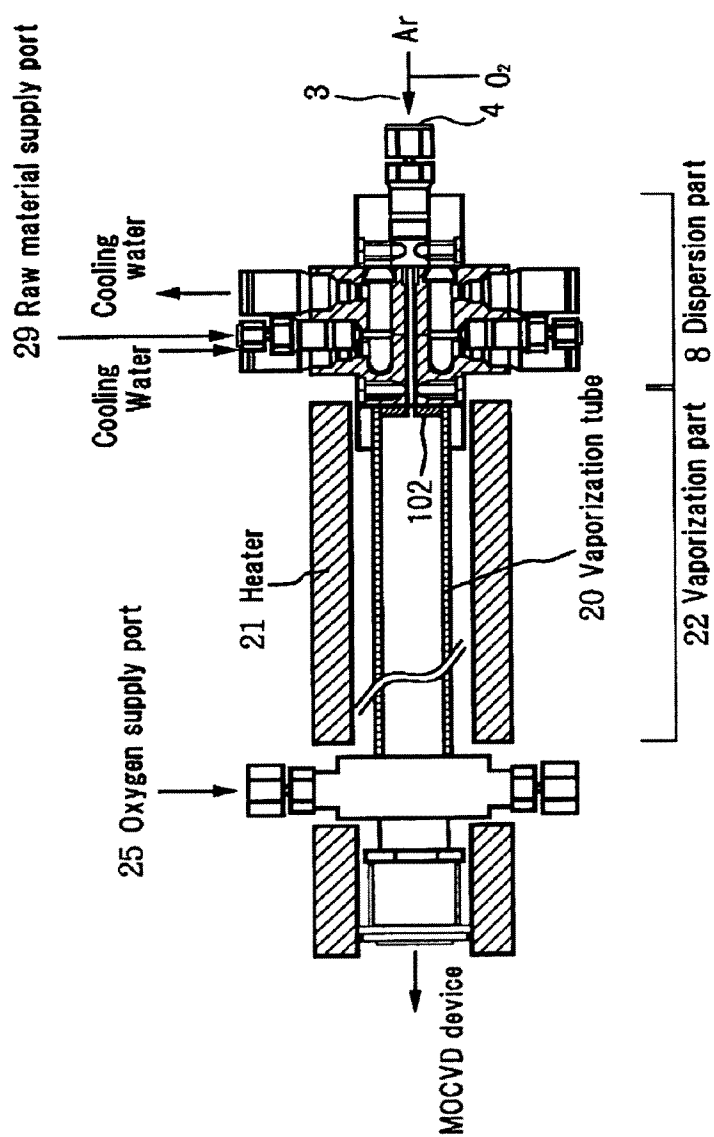


Fig. 13

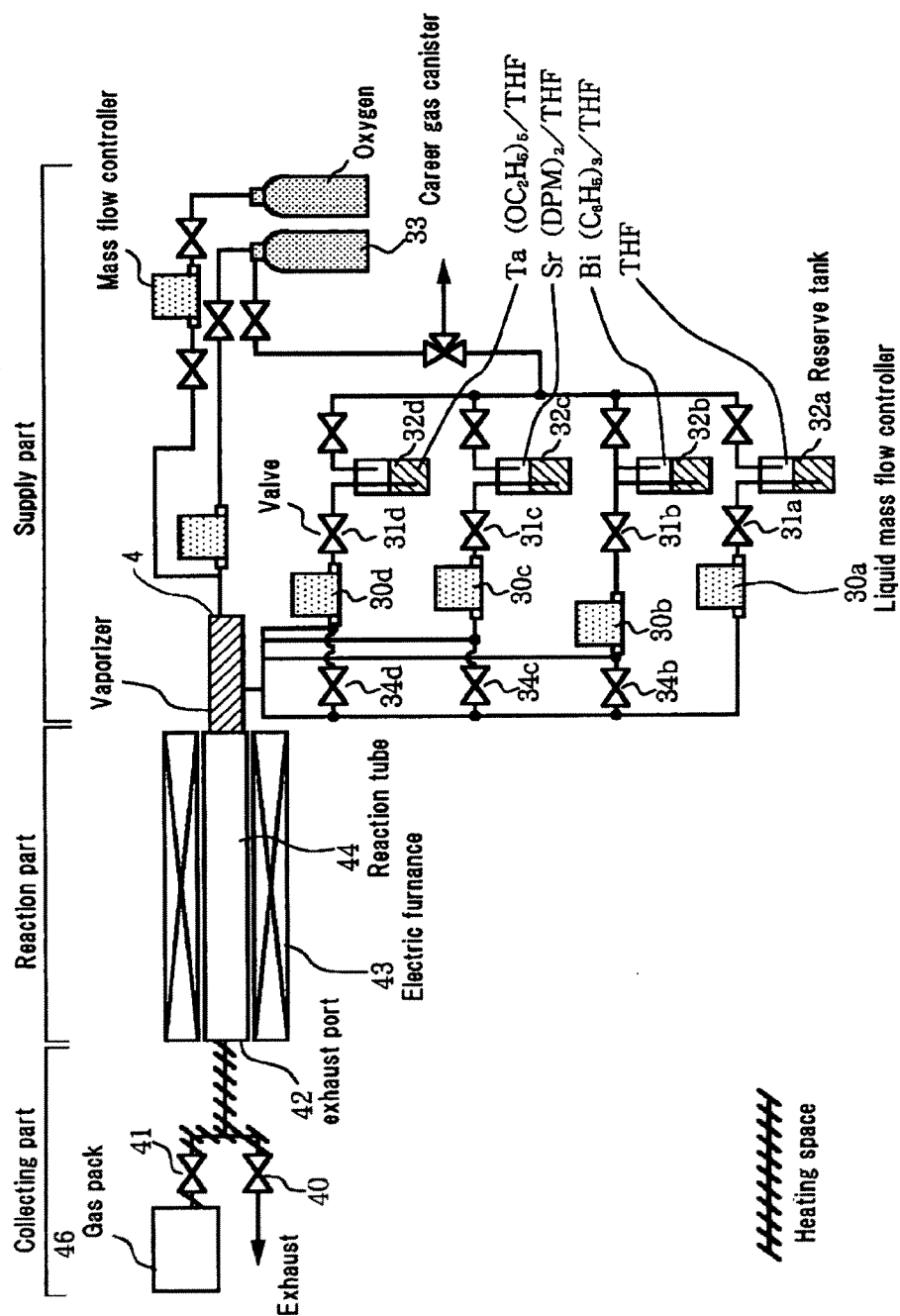
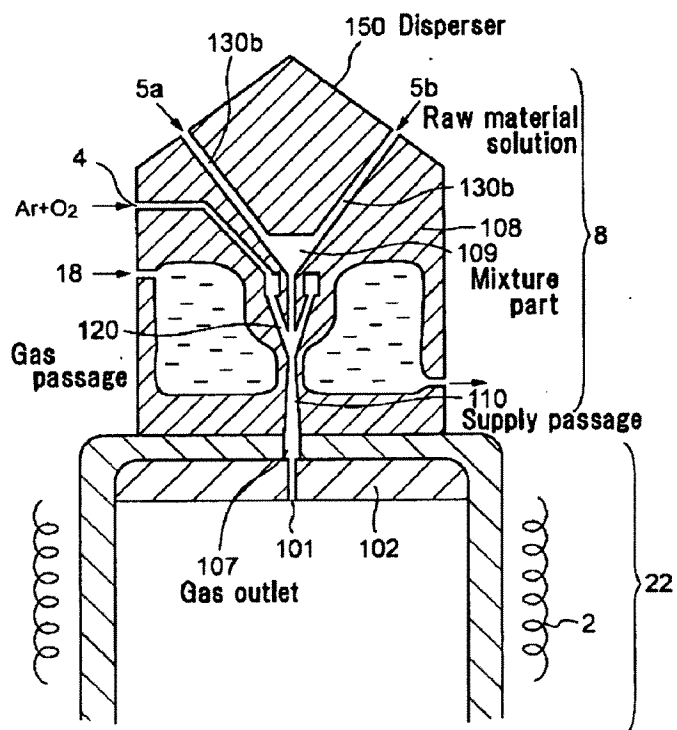


Fig. 14



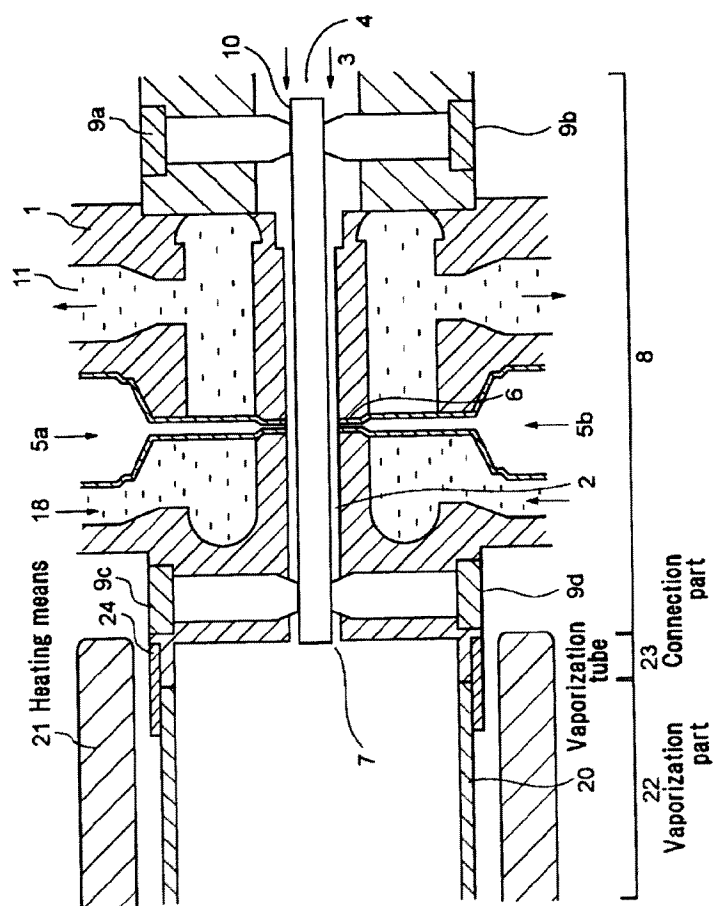




Fig. 16

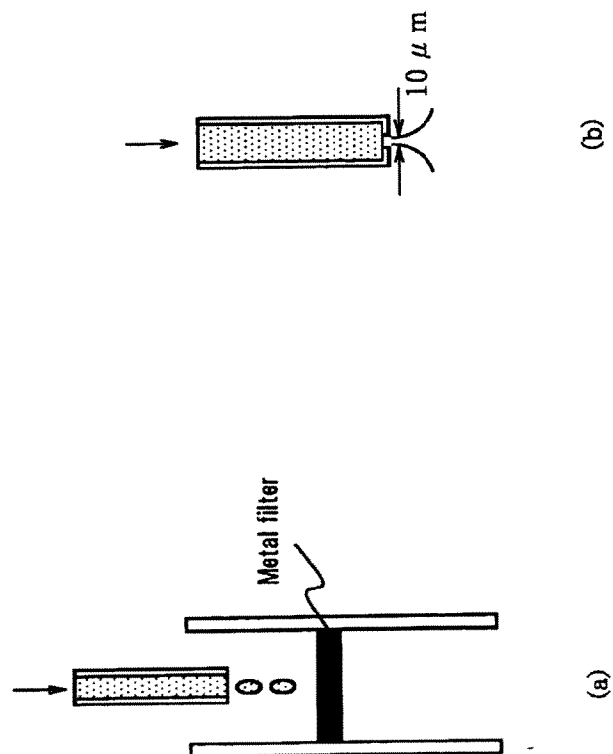


Fig. 17

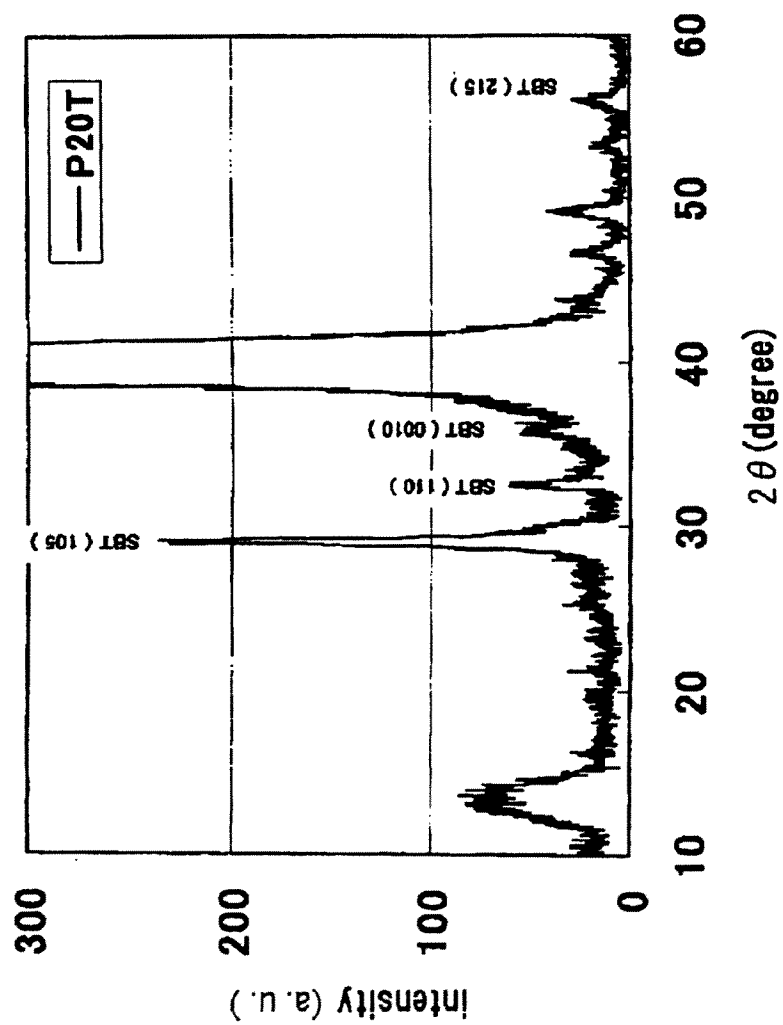


Fig. 18

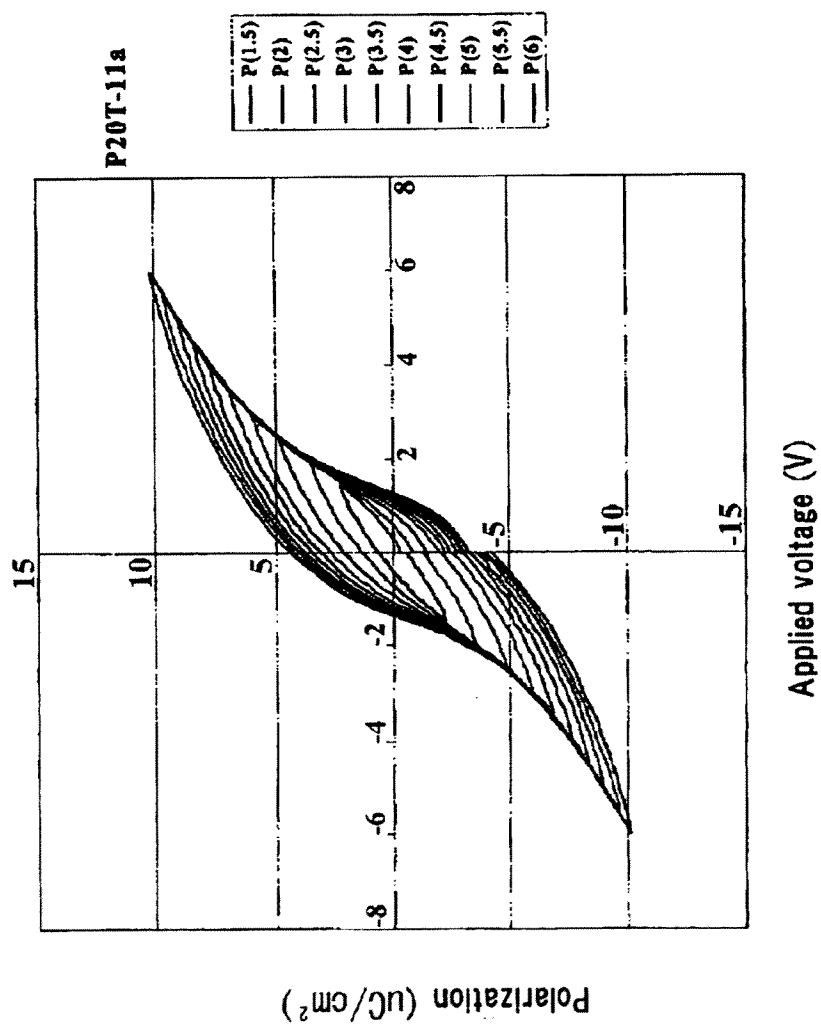


Fig. 19

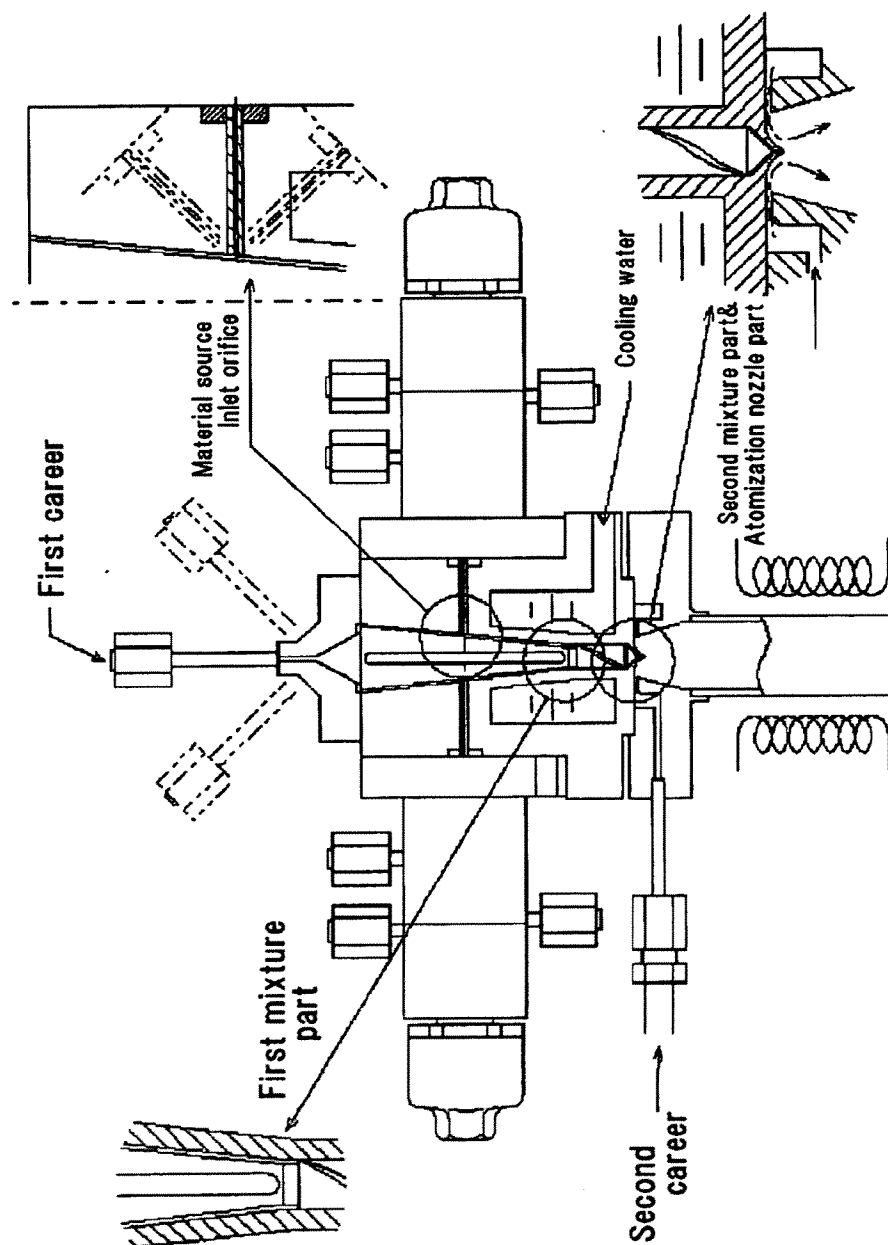


Fig. 20

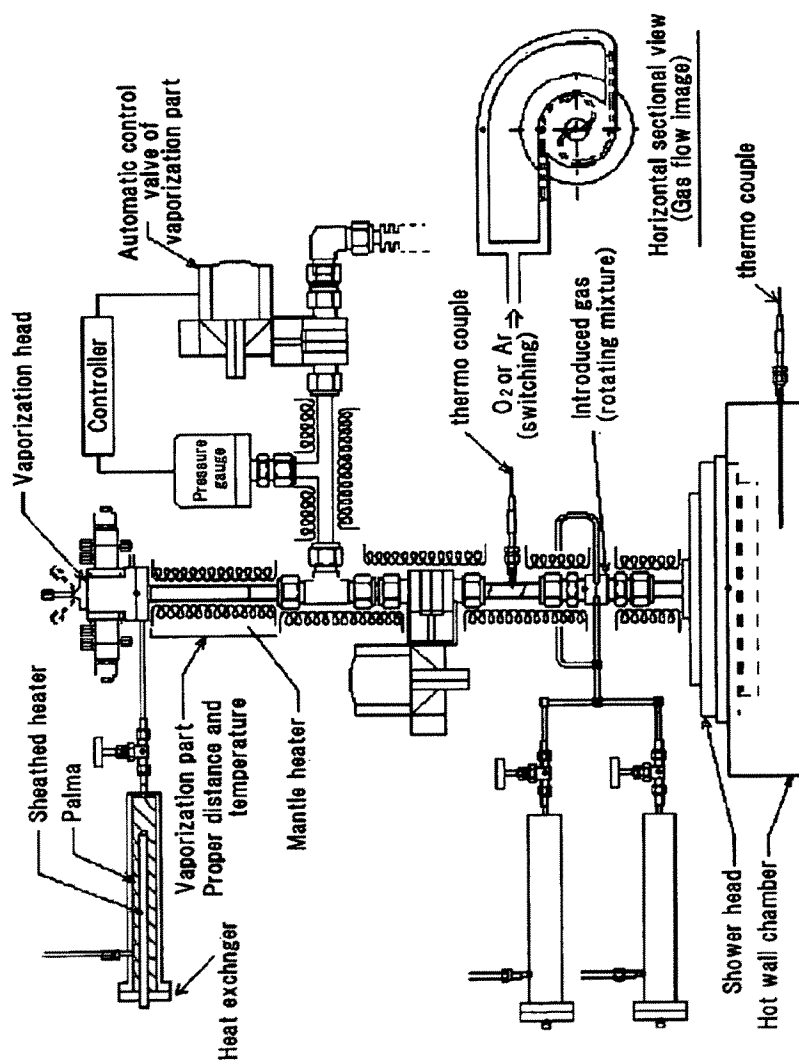


Fig. 21

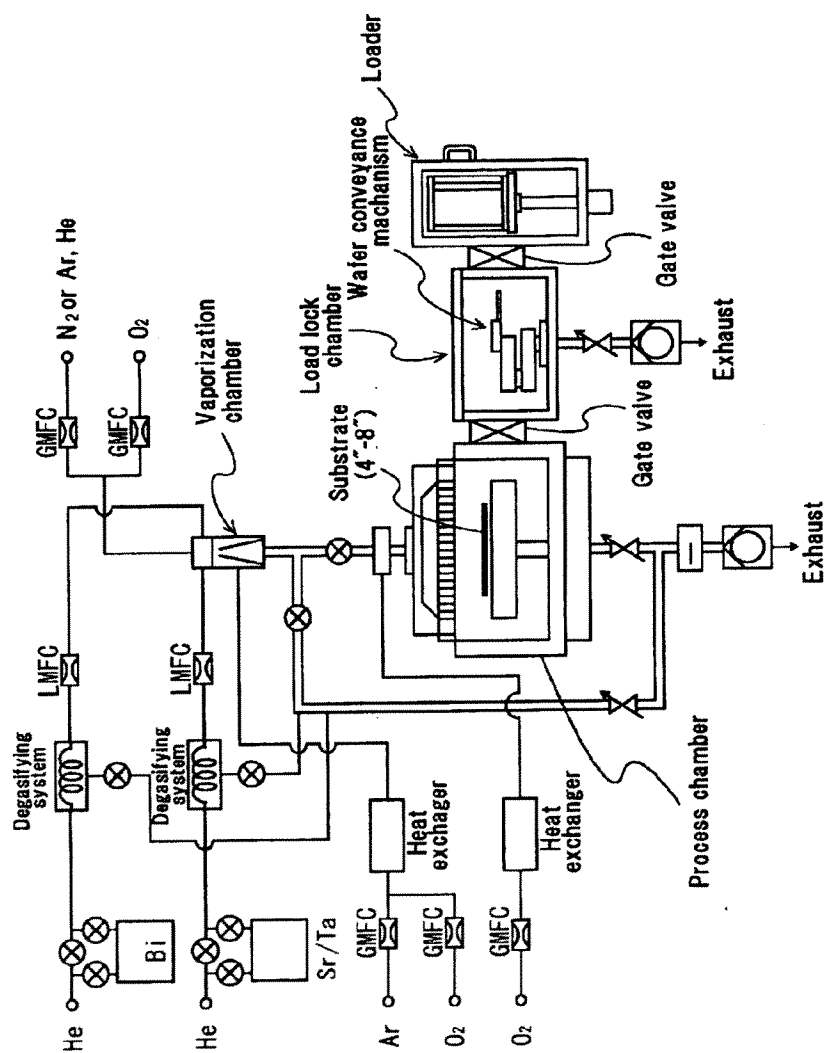


Fig. 22

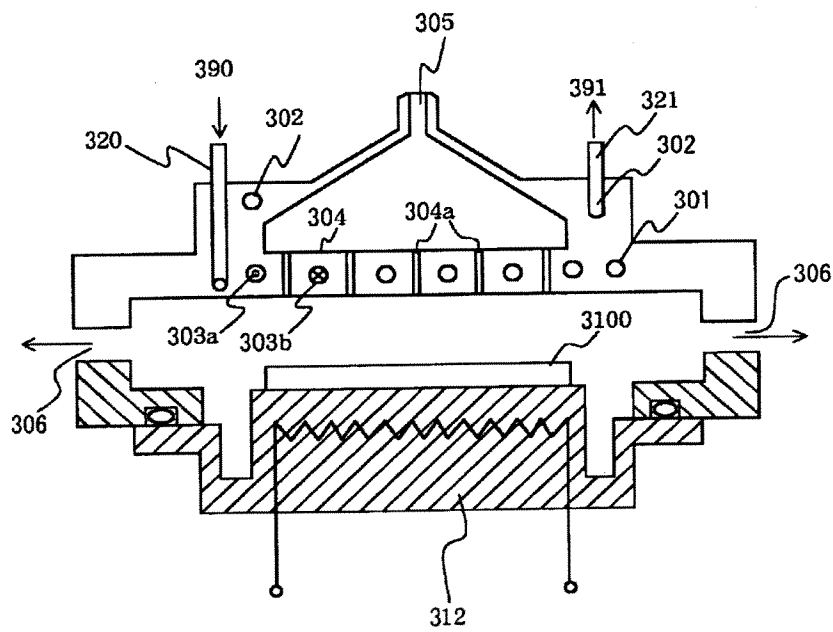
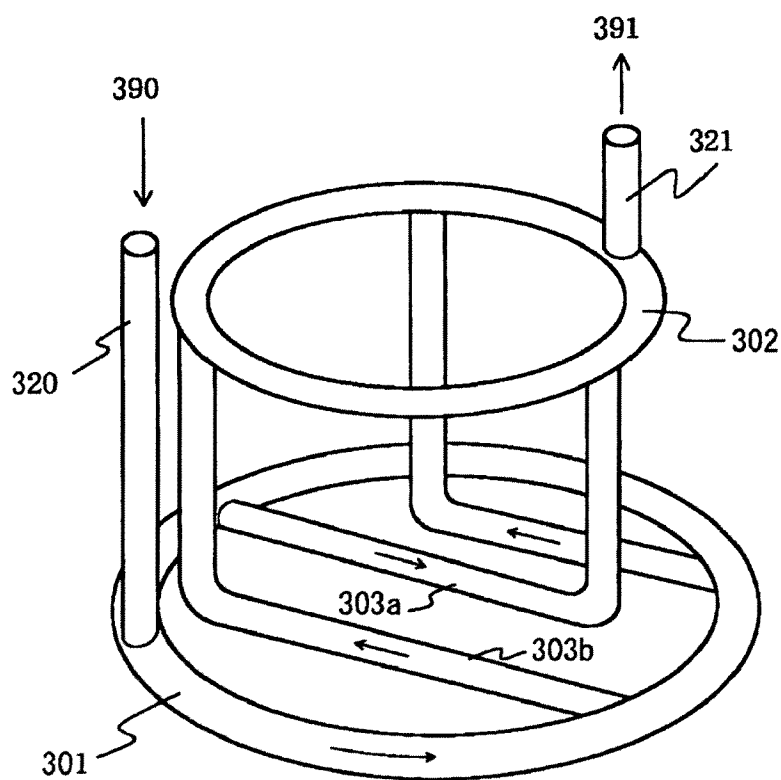


Fig. 23





# VAPORIZER AND VARIOUS DEVICES USING THE SAME AND AN ASSOCIATED VAPORIZING METHOD

## BACKGROUND OF THE INVENTION

### [0001] 1. Technical Field

[0002] The present invention relates to a vaporizer and a vaporizing method, which is preferably used for a deposition device such as a MOCVD, as well as a other various devices.

### [0003] 2. Background Art

[0004] The development of DRAM causes a problem concerning memory capacitance depending on microfabrication. Some measures for the problem about the memory capacitance is necessary because the degree of performance of the capacitance is required to be the same as the former generation in view of potential software errors. As the measure for the above-described problem, a capacitor area has been increased as follows. A planar structure has been taken as the cell structure up to 1M capacity. However, the three-dimensional structure, called a stack structure or a trench structure, has been taken as the cell structure for 4M or above. Moreover, as a dielectric film, a film which laminates an oxidation film from the heat oxidation film of a Si substrate and a CVD nitride film (the laminated film is called an ON film in general) on poly Si is adopted. The film types utilizing the back side of a plate, a cubic type using the side in stack type, were taken in order to increase area to contribute to capacity 16M DRAM.

[0005] However, deterioration of yield by an increase of process number by a complicated process and increase of difference in steps is brought into question by such a three-dimensional structure, and it is assumed that realization after the 256 M bit limit is difficult. Therefore, as one way to further increase a degree of integration without changing the structure of the present DRAM, a method to shift a dielectric for a capacitance to the one having a higher dielectric constant is devised. Thus, at first, thin films of paraelectric oxides of single metals with high dielectric constant, such as  $Ta_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ , and  $HfO_2$ , attract attention. As for each ratio dielectric constant,  $Ta_2O_5$  is 28,  $Y_2O_3$  is 16,  $HfO_2$  is around 24, and is 4 to 7 times of  $SiO_2$ .

[0006] However, in an application after 256M DRAM, a three-dimensional capacitor structure is required.  $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$ ,  $Pb(Zr_yTi_{1-y})O_3$ ,  $(Pb_xLa_{1-x})(Zr_bTi_{1-b})O_3$  are regarded as promising materials which have the higher relative dielectric constant than the above-described oxides and can be expected to apply to the DRAM.

[0007] Moreover, recently, a layered structure of Bi group which has a very similar crystal structure to the one of a superconductive material greatly attracts the attention because it has a high dielectric constant, has a self polarization characteristic of a ferroelectric, and is superior as a nonvolatile memory. Generally, the thin film formation of  $SrBi_2TaO_9$  ferroelectric is done by MOCVD (metalorganic chemical vapor deposition) method—the practical and promising method. The raw material of the ferroelectric thin film includes, for instance, three kinds of organometallic complex,  $Sr(DPM)_2$ ,  $Bi(C_6H_5)_3$ , and  $Ta(OC_2H_5)_5$ , melt respectively in THF (Tetrahydrofuran), hexane, and other solvents, and this combination is used as a raw material solution.  $Sr(Ta(OEt)_6)_2$  and  $Bi(OtAm)_3$  can be melted in hexane and other solvents and used as a raw material solution. Note that DPM is an abbreviation of bis (diphenylphosphino) methane.

[0008] Table 1 shows each material characteristic.

TABLE 1

| Characteristics of a raw material for a ferroelectric thin film |   |                      |
|---|---|----------------------|
|   | Boiling point (° C.) and pressure (mm Hg) | Melting point (° C.) |
| $Sr(DPM)_2$   | 231/0.1                                   | 210                  |
| $Bi(C_6H_5)_3$  | 130/0.1                                   | 80                   |
| $Ta(OC_2H_5)_5$   | 118/0.1                                   | 22                   |
| THF   | 67  | -109                 |
| $Sr(Ta(OEt)_6)_2$   | 176/0.1                                   | 130                  |
| $Bi(OtAm)_3$  | 87/0.1                                    | 90                   |

[0009] A device to be used for the MOCVD method includes a reaction part in which the  $SrBi_2TaO_9$  thin film material is deposited after a phase reaction and a surface reaction and further includes a supply part which supplies the  $SrBi_2TaO_9$  thin film material and an oxidizer to the reaction part. Moreover, the supply part is provided with a vaporizer for vaporizing the thin film material.

[0010] Respective methods shown in FIG. 16 are known, so far, as a technology concerning the vaporizer. The one shown in FIG. 16(a) is called a metal filter type, and it is a method that introduces and vaporizes the raw material solution heated to a prescribed temperature into a metal filter used to increase the contact area between an atmospheric gas and the raw material solution of the  $SrBi_2TaO_9$  ferroelectric thin film.

[0011] However, in this technology, the metal filter can become clogged by the effect of several hours of vaporization. As such, there is a problem that it cannot bear the long-term use. The present inventor guessed that it is because the solution is heated and vaporized from a solution having a low vaporization temperature.

[0012] FIG. 16(b) shows a technology that the raw material solution is discharged from a small hole of 10  $\mu m$  by applying the pressure of 30 kgf/cm<sup>2</sup> to it and vaporized by the expansion.

[0013] However, the problem of clogging the small hole by the use for several hours, and not enduring a long-term use is also observed in this technology.

[0014] Moreover, the problem that a steady raw material supply cannot be achieved to a reaction is created because the solvent with the highest vapor pressure (in the following case, THF) evaporates promptly and an organometallic complex deposits and adheres on the heating face, when the raw material solution is a mixture solution of organometallic complexes, for instance,  $Sr(DPM)_2$ /THF,  $Bi(C_6H_5)_3$ /THF and  $Ta(OC_2H_5)_5$ /THF, and this mixture solution is evaporated by heating. As for all these methods shown in FIG. 1, the energy (e.g., the number of calories) which could vaporize or alter the solvent in the liquid or mist state turns up to be added.

[0015] In addition, in MOCVD, to obtain an excellent film uniformity, a vaporization gas in which the raw material solution is dispersed uniformly is required to be obtained. However, in the prior art, such a requisite is not necessarily complied with.

## SUMMARY OF THE INVENTION

[0016] The present inventor offers, separately, the next technology so that the requisite may be complied with.

[0017] That is, as shown in FIG. 15, a vaporizer for MOCVD, comprises:

[0018] ① a dispersion part including a gas passage formed internally, a gas inlet to introduce a pressurized carrier gas into the gas passage, a means to supply the raw material solution to the gas passage, a gas outlet to send the carrier gas including the raw material solution to the vaporization part, a means to cool the gas passage, and a radiant heat prevention jet part cooled so that thermal energy should not be applied to the raw material gas in the dispersion part by the radiant heat from the vaporization part; and

[0019] ② a vaporization part for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part, the vaporization part comprising a vaporization tube whose one end is connected to a reaction tube of the MOCVD device and whose other end is connected to said gas outlet, and a heating means to heat the vaporization tube.

[0020] Thereby, the vaporizer is composed in such a manner that thermal energy should not be applied to the raw material gas in the dispersion part by the radiant heat from the vaporization part.

[0021] Since the vaporizer for MOCVD of this technology clogs a little, it enables a long term use and a stable supply of material to the reaction part, compared with the prior art.

[0022] Moreover, as for this technology, an inlet of the preheated oxygen has been installed downstream of the vaporization part.

[0023] However, even by using this technology, the deposition of the crystalline material might still be observed in the gas passage to cause clogging.

[0024] Moreover, a large amount of carbon (30 to 40 at %) is included in the formed film. It is necessary to anneal at the high temperature after film deposition (example: oxygen atmosphere of 800° C. for 60 minutes) in order to remove this carbon.

[0025] In addition, when deposition is to be done, a large difference of composition ratio can be caused.

[0026] Another object of the present invention is to provide a vaporizer that can be used for a long term without clogging or the like and that can supply stably a raw material to a reaction part.

[0027] Another object of the present invention is to provide a vaporizer, a deposition device, other various devices, and a vaporization method that can extremely reduce the content of carbon in the film, even in the as-deposited state, and accurately control the composition ratio of the film.

[0028] Another object of the present invention is to provide a vaporizer and a vaporization method by which a vaporization gas with uniformly dispersed raw material solution can be obtained.

[0029] A vaporizer of the present invention comprises:

[0030] ① a dispersion part including:

[0031] a gas passage formed internally,

[0032] a gas inlet to introduce a carrier gas into the gas passage,

[0033] a means to supply a raw material solution to the gas passage,

[0034] a gas outlet to send the carrier gas including the raw material solution to a vaporization part, and

[0035] a means to cool the gas passage, and

[0036] ② a vaporization part for heating the carrier gas including the atomized raw material solution and for vapor-

izing the atomized raw material solution, sent from the dispersion part, the vaporization part comprising:

[0037] a vaporization tube whose one end is connected to a reaction part of various units such as deposition unit, and whose other end is connected to said gas outlet, and

[0038] a heating means to heat the vaporization tube; and

[0039] a radiation prevention part having a small hole outside the gas outlet.

[0040] A vaporizer of the present invention comprises:

[0041] ① a dispersion part including:

[0042] a gas passage formed internally,

[0043] a gas inlet to introduce a pressurized carrier gas into the gas passage,

[0044] a means to supply the raw material solution to the gas passage, and

[0045] a gas outlet to send the carrier gas including the raw material solution to the vaporization part, and

[0046] ② a vaporization part for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part, the vaporization part comprising:

[0047] a vaporization tube whose one end is connected to a reaction part of various units such as a deposition unit, and whose other end is connected to the gas outlet, and

[0048] a heating means to heat the vaporization tube; wherein

[0049] ③ the dispersion part comprises

[0050] a dispersion main body having a cylindrical or conical hollow part, and

[0051] a rod having an outer diameter smaller than the inner diameter of the cylindrical or conical hollow part, in which

[0052] the rod has one or more spiral groove(s) on the vaporizer side of the outer periphery thereof, the rod being inserted in the hollow part, and

[0053] ④ a radiation prevention part having a small hole on the gas outlet side and the inner diameter expanding towards the vaporizer side and cooled, the radiation prevention part being installed outside the gas outlet.

[0054] A vaporizer of the present invention comprises:

[0055] ① a dispersion part including:

[0056] a gas passage formed internally,

[0057] a gas inlet to introduce a carrier gas into the gas passage,

[0058] a means to supply a raw material solution to the gas passage,

[0059] a gas outlet to send the carrier gas including the raw material solution to a vaporization part, and

[0060] a means to cool the gas passage, and

[0061] ② a vaporization part for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part, the vaporization part including:

[0062] a vaporization tube whose one end is connected to a reaction part of various units such as a deposition unit, and whose other end is connected to the gas outlet, and

[0063] a heating means to heat the vaporization tube, wherein

[0064] a method which adds and introduces a little bit of the oxidation gas as a carrier gas to Ar, N<sub>2</sub>, helium or the like from the gas inlet or which can introduce the oxidation gas or its gas mixture from a supply part of the first oxygen in the vicinity of the jet part.

[0065] A vaporizer of the present invention comprises:

[0066] ① a dispersion part including:

[0067] a gas passage formed internally,

[0068] a gas inlet to introduce a carrier gas into the gas passage,

[0069] a means to supply the raw material solution to the gas passage,

[0070] a gas outlet to send the carrier gas including the raw material solution to the vaporization part, and

[0071] a means to cool the gas passage, and

[0072] ② a vaporization part for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part, the vaporization part including:

[0073] a vaporization tube whose one end is connected to a reaction part of various units such as a deposition unit, and whose other end is connected to the gas outlet, and

[0074] a heating means to heat the vaporization tube, wherein

[0075] a radiation prevention part having a small hole is installed outside the gas outlet, and

[0076] the carrier gas and an oxidizing gas can be introduced from the gas inlet.

[0077] A vaporizing method of the present invention is characterized in that oxygen is contained in the carrier gas in the vaporizing method in which a raw material solution is introduced into a gas passage, next a raw material gas is obtained by shearing and atomizing the raw material solution after jetting the high-speed carrier gas to the introduced raw material solution, and then, the raw material gas is supplied to a vaporizing part and vaporized.

[0078] A vaporizer of the present invention comprises:

[0079] a plurality of passages for supplying raw material solution,

[0080] a mixture part for mixing a plurality of raw material solutions supplied from a plurality of solution passages,

[0081] a supply passage of which one end communicates with the mixture part and of which the other end is an outlet of the vaporization part side,

[0082] a gas passage arranged to spray the carrier gas or the mixed gas of the carrier gas and oxygen to the mixture raw material solution carried from the mixture part in the supply passage, and

[0083] a cooling means to cool the supply passage.

[0084] A disperser of the present invention comprises:

[0085] a disperser unit, having:

[0086] a plurality of solution passages for supplying raw material solution,

[0087] a mixture part for mixing a plurality of raw material solutions supplied from a plurality of solution passages,

[0088] a supply passage of which one end communicates with the mixture part and the other end of which has an outlet of the vaporization part side,

[0089] a gas passage arranged to spray a carrier gas or a mixed gas of the carrier gas and oxygen to the mixture raw material solution from the mixture part, in the supply passage, and

[0090] a cooling means to cool the supply passage; and

[0091] a vaporizer, having:

[0092] a radiation prevention part having a small hole outside the gas outlet;

[0093] a vaporization part for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the disperser unit,

[0094] a vaporization tube whose one end is connected to a reaction part of various units such as a deposition unit and whose other end is connected to the outlet of the disperser; and

[0095] a heating means to heat the vaporization tube.

#### BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0096] The above-mentioned and other features and advantages of this invention, and the manner of attaining them, will become more apparent and the invention will be better understood by reference to the following description of an embodiment of the invention taken in conjunction with the accompanying drawings, wherein:

[0097] FIG. 1 is a cross-sectional view showing essential parts of a vaporizer for MOCVD according to an embodiment 1;

[0098] FIG. 2 is a global cross-sectional view of the vaporizer for MOCVD according to the embodiment 1;

[0099] FIG. 3 is a system chart of MOCVD;

[0100] FIG. 4 is a front view of a reserve tank;

[0101] FIG. 5 is a cross-sectional view showing essential parts of a vaporizer for MOCVD according to an embodiment 2;

[0102] FIG. 6 is a cross-sectional view showing essential parts of a vaporizer for MOCVD according to an embodiment 3;

[0103] FIGS. 7 (a) and (b) are cross-sectional views showing a variant of a gas passage of a vaporizer for MOCVD, both according to an embodiment 4;

[0104] FIG. 8 is a cross-sectional view showing a vaporizer for MOCVD according to an embodiment 5;

[0105] FIG. 9 shows a rod used for the vaporizer for MOCVD according to the embodiment 5, (a) being a side view thereof, (b) an X-X cross-sectional view, and (c) a Y-Y cross-sectional view;

[0106] FIG. 10 is a side view showing a variant of FIG. 9(a);

[0107] FIG. 11 is a graph where the experimental results for embodiment 6 are shown;

[0108] FIG. 12 is a side cross-sectional view showing an embodiment 8;

[0109] FIG. 13 is a conceptual diagram to show a gas supply system of the embodiment 8;

[0110] FIG. 14 is a cross-sectional view showing an embodiment 9;

[0111] FIG. 15 is a cross-sectional view showing the nearest prior art;

[0112] FIGS. 16 (a) and (b) both are cross-sectional views showing the vaporizer for MOCVD of the prior art;

[0113] FIG. 17 is a graph showing crystallization characteristics of a SBT thin film;

[0114] FIG. 18 is a graph showing polarization characteristics of the crystallized SBT thin film;

[0115] FIG. 19 is a vaporizer detail view;

[0116] FIG. 20 is a general view of a vaporizer;

[0117] FIG. 21 is an example of SBT thin film CVD unit using a vaporizer;

[0118] FIG. 22 is a cross section showing a film-forming device; and

[0119] FIG. 23 is an illustration showing constitution of the heat medium circulation that it is scattered in FIG. 22.

[0120] Corresponding reference characters indicate corresponding parts throughout the several views. The exemplification set out herein illustrates one preferred embodiment of the invention, in one form, and such exemplification is not to be construed as limiting the scope of the invention in any manner.

## SYMBOLS

|        |   |
|--------|---|
| [0121] | 1 Main body of a dispersion part,   |
| [0122] | 2 Gas passage,  |
| [0123] | 3 Carrier gas,  |
| [0124] | 4 Gas inlet,  |
| [0125] | 5 Raw material solution,  |
| [0126] | 6 Raw material supply hole,   |
| [0127] | 7 Gas outlet,   |
| [0128] | 8 Dispersion part,  |
| [0129] | 9a, 9b, 9c, 9d: Bis,  |
| [0130] | 10: Rod,  |
| [0131] | 18: Means to cool (cooling water),  |
| [0132] | 20: Vaporizing tube,  |
| [0133] | 21: Heating means (heater),   |
| [0134] | 22: Vaporizing part,  |
| [0135] | 23: Connection part,  |
| [0136] | 24: Coupling,   |
| [0137] | 25 Oxygen introduction means (first oxygen (oxidation gas) supply opening), |
| [0138] | 29 Raw material supply inlet,   |
| [0139] | 30a, 30b, 30c, 30d Mass flow controller,                                    |
| [0140] | 31a, 31b, 31c, 31d Valve,   |
| [0141] | 32a, 32b, 32c, 32d Reservation tank,  |
| [0142] | 33 Carrier gas bomb,  |
| [0143] | 42 Exhaust port,  |
| [0144] | 40 Valve,   |
| [0145] | 44 Reaction pipe,   |
| [0146] | 46 Gas pack,  |
| [0147] | 51 Taper,   |
| [0148] | 70 Groove,  |
| [0149] | 101 Small hole,   |
| [0150] | 102 Radiation prevention portion,   |
| [0151] | 200 Oxygen introduction means (second oxygen (oxidation gas))               |
| [0152] | carrier supply opening)   |
| [0153] | 301 Upstream ring   |
| [0154] | 302 Downstream ring   |
| [0155] | 303a, 303b Heat transmission passage  |
| [0156] | 304 Heat conversion board   |
| [0157] | 304a Gas vent gas nozzle  |
| [0158] | 306 Exhaust port  |
| [0159] | 308 Orifice   |
| [0160] | 312 Substrate heater  |
| [0161] | 320 Heat medium inlet   |
| [0162] | 321 Heat medium outlet  |
| [0163] | 390 Heat introduction medium  |
| [0164] | 391 Heat outlet medium  |
| [0165] | 3100 Silicon substrate  |

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

## Embodiment 1

[0166] FIG. 1 shows a vaporizer for MOCVD according to an embodiment 1.

[0167] This embodiment includes a dispersion part 8 including a gas passage 2 formed in the interior of a dispersion main body 1 constituting the dispersion part, a gas inlet

4 to introduce a pressurized carrier gas 3 into the gas passage 2, a means (a raw material supply hole) 6 to supply a raw material solution 5 to the carrier gas 3 passing through the gas passage 2 and atomize the raw material solution 5, a gas outlet 7 to send the carrier gas (raw material gas) including the atomized raw material solution 5 to a vaporization part 22, and a means (cooling water) 18 to cool the carrier gas flowing in the gas passage 2. The embodiment further includes the vaporization part 22 for heating the carrier gas and the raw material solution to be dispersed and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part 8, the vaporization part including a vaporization tube 20 whose one end is connected to a reaction pipe of the MOCVD device and whose other end is connected to the gas outlet 7 of the dispersion part 8, and a heating means (heater) 21 to heat the vaporization tube 20, wherein a radiation prevention part 102 having a small hole 101 is provided outside the gas outlet 7. [0168] The embodiment is explained more in detail as follows.

[0169] In the embodiments shown in figures, the inside of main body 1 of a dispersion part 8 is a hollow cylindrical part. A rod 10 is fit in the hollow part, and a gas passage 2 is defined by an inner wall of the main body 1 and rod 10. In addition, the hollow part is not limited to a cylindrical shape, as other shapes may be applied. A conical shape, for example, may be preferable. As an angle of a round nest of a hollow part in the conical shape, it is preferable to be 0 to 45 degrees, and more preferably, to be 8 to 20 degrees. It is similar in other embodiments.

[0170] The cross sectional area of the gas passage is preferably from 0.10 to 0.5 mm<sup>2</sup>.

[0171] The processing is difficult if less than 0.10 mm<sup>2</sup>. The necessity for a large quantity of flow in carrier gas of the high pressure turns up to be caused to speed up the carrier gas when exceeding 0.5 mm<sup>2</sup>. A large-scale vacuum pump of large capacity is needed to maintain a reaction chamber under decompression (example: 1.0 Torr) when the carrier gas of a large quantity of flow is used. A proper quantity of flow, that is, the gas passage area of 0.10 to 0.5 mm<sup>2</sup>, is preferable to achieve an industrial practical use because it is difficult to adopt a vacuum pump that exceeds 10,000 liter/min (at 1.0 Torr) in exhaust capacity.

[0172] The gas inlet 4 is installed in one end of the gas passage 2. A carrier gas (for instance, N<sub>2</sub>, Ar, and He) source (not shown) is connected to the gas inlet 4.

[0173] The raw material supply hole 6 is installed on the side approximately at the middle of the dispersion main body 1 in communication with the gas passage 2, allowing to introduce the raw material solution 5 into the gas passage 2 and dispersing the raw material solution 5 to the carrier gas that passes through the gas passage 2 to make it the raw material gas.

[0174] The gas outlet 7 that leads to the vaporization tube 20 in the vaporization part 22 is installed in one end of the gas passage 2.

[0175] A space 11 to flow the cooling water 18 is formed in the dispersion main body 1, and the carrier gas which flows in the gas passage 2 is cooled by flowing the cooling water 8 in this space. Alternatively, it may be cooled by setting up a Peltier element or the like, for instance, instead of this space. Only the solvent vaporizes in the gas passage 2, without causing the vaporization simultaneously of the solvent of the raw material solution and an organometallic complex in the gas passage 2 that is subjected to the heat influence by the

heater 21 of the vaporization part 22. There, the solvent is prevented from being vaporized solely by cooling the carrier gas, in which the raw material solution is dispersed, flowing in the gas passage 2. Especially, cooling of the downstream side of the raw material supply hole 6 is important, and at least the downstream side of the raw material supply hole 6 is cooled. The cooling temperature is a temperature below the boiling point of the solvent. For instance, it is 67° C. or less for THF. Especially, the temperature in the gas outlet 7 is important.

[0176] In this embodiment, in addition, the radiation prevention part 102 that has a small hole 101 outside the gas outlet 7 is installed. The numerals 103, 104 represent seal materials such as an O ring. This radiation prevention part 102 may be composed, for instance, of teflon, stainless steel, ceramic, etc. In addition, it is preferable to make of use a material excellent in heat conduction. According to the finding of the present inventor, the gas in gas passage 2 is overheated, in the prior art, by the heat in the vaporization part, such as the radiant heat through the gas outlet 7. Therefore, the low melting point elements in the gas tend to deposit in the vicinity of the gas outlet 7, even if it is cooled with cooling water 18.

[0177] The radiation prevention part 102 is a member to prevent this radiant heat from spreading to the gas. Therefore, it is preferable to reduce the cross sectional area of the small hole 101 to less than that of gas passage 2. A reduction of  $\frac{1}{2}$  or less is preferable and  $\frac{1}{3}$  or less is more preferable. In addition, it is preferable to miniaturize the small hole 101. In particular it is preferable to miniaturize it to a dimension where gas jets out at a subsonic velocity. Moreover, it is preferable that the length of the small hole 101 is 5 times or more than the dimension of the small hole 101, and more preferably, the length is 10 times or more than the small hole's dimension.

[0178] Moreover, blockage in the gas passage 2 (especially, gas outlet) with a carbide is never caused even for the long term use, by cooling the dispersion part 8.

[0179] The dispersion main body 1 is connected to the vaporization tube 20 on the downstream side of the dispersion main body 1. The connection between the dispersion main body 1 and the vaporization tube 20 is done with a joint 24, and this part is a connection part 23.

[0180] FIG. 2 shows the general view. The vaporization part 22 is composed of the vaporization tube 20 and the heating means 21 (i.e., a heater). The heater 21 is a heater to heat the carrier gas in which the raw material solution is dispersed that flows in the vaporization tube 20 and to thereby vaporize the raw material solution. In the prior art, the heater 21 has been composed of a cylindrical heater or a mantle heater mounted on the outer periphery of the vaporization tube 20. This was adopted because the method of using a liquid or gas with a large thermal capacity as the heat medium has been the most excellent for heating in a manner so as to obtain a uniform temperature in the longitudinal direction of the vaporization tube.

[0181] It is preferable to use stainless steels such as SUS316L, for instance, as the material for the vaporization tube 20. The size of the vaporization tube 20 may be decided conveniently so to extend only to such a length that the temperature of the vaporization gas is heated sufficiently. For instance, when  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_3$  raw material solution 0.04 cc/ml is vaporized, the chosen tube 20 may be  $\frac{3}{4}$  inches in outer diameter and several hundred mm in length.

[0182] Though the downstream side edge of the vaporization tube 20 is connected to a reaction tube of the MOCVD device, in this embodiment an oxygen supply port 25 is installed in the vaporization tube 20 as an oxygen supply means, allowing to mix the oxygen heated to a prescribed temperature into the carrier gas.

[0183] Supplying the raw material solution to the vaporizer shall now be described. Reserve tanks 32a, 32b, 32c, and 32d are connected to the raw material supply port 6, respectively, through mass flow controllers 30a, 30b, 30c, and 30d, and valves 31a, 31b, 31c, and 31d as shown in FIG. 3. Moreover, each of reserve tanks 32a, 32b, 32c, and 32d is connected to a carrier gas canister 33.

[0184] FIG. 4 shows the details of the reserve tank. The reserve tank is filled with the raw material solution 5 and, for instance, 1.0 to 3.0 kgf/cm<sup>2</sup> of the carrier gas 3 (for instance, inert gas Ar, He, Ne) is sent to the respective reservoir tank 32a-32d (an inner capacity 300 cc, made by SUS). The raw material solution is pushed up in the tube on the side contacting with the solution, because the interior of the reservoir tank is pressurized by the carrier gas, and transferred under pressure to a mass flow controller (made by STEC, full-scale flow 0.2 cc/min). A flowing quantity is controlled here, and it is transported from a raw material supply port 29 of the vaporizer to the raw material supply hole 6.

[0185] The following quantity of combined carrier gas and raw material solution is transported to a reaction part by carrier gas and controlled to a constant flowing quantity in the appropriate mass flow controller. At the same time, oxygen (oxidant) which is controlled to a fixed flowing quantity in a mass flow controller (made by STEC, full-scale flow 2 L/min) is also transported to the reaction part.

[0186] The raw material solution 5 deposits an organometallic complex by the vaporization of THF solvent and becomes finally solid when left as it is, because a liquid or a solid organometallic complex has been dissolved in solvent such as THF, at the normal temperature. Therefore, it is assumed, as a result, that the interior of a piping or other piping portions that comes in contact with such a stock solution can become blocked by these deposits. Therefore, it is thought that the interior of the piping and the interior of the vaporizer need only be washed with THF or other solvents after the deposition work has ended to control the blockage of the piping, thus necessitating the installation of a washing line to facilitate such washing. Washing is exerted over a part from the container outlet side to the vaporizer, including the raw material container exchange work, and flushes the part which suits each work with the solvent.

[0187] Valves 31b, 31c, and 31d were opened, and the carrier gas was fed forcefully into the reserve tanks 32b, 32c, and 32d. As for the raw material solution, it is fed forcefully to the mass flow controller (made by STEC full-scale flowing quantity 0.2 cc/min), a flowing quantity is controlled here, and the solution raw material is transported to the raw material supply hole 6 of the vaporizer.

[0188] On the other hand, the carrier gas was introduced from the gas inlet of the vaporizer. It is preferable to set the maximum pressure on the supply port side to 3 kgf/cm<sup>2</sup> or less, and the maximum flowing quantity which can be passed at this time is about 1200 cc/min, and the passage flow velocity of the gas passage 2 reaches 110 m/sec.

[0189] When the raw material solutions is introduced from the raw material supply hole 6 into the carrier gas 3 flowing in the gas passage 2 of the vaporizer, the raw material solution is

shorn by a high speed flow of the carrier gas and is atomized into ultrafine particles. As a result, the raw material solution is dispersed in the carrier gas in the state of ultrafine particles. The carrier gas (raw material gas) in which the raw material solution is dispersed in the state of ultrafine particle is atomized, keeping the high-speed, into the vaporization part 22 and discharged. An angle which the gas passage and the raw material supply hole form is optimized. When a carrier passage and a raw material solution inlet form an acute angle (30 degrees), the solution is attracted by the gas. If it is 90 degrees or more, the solution is pushed by the gas. The best angle is decided, from the viscosity and the flowing quantity of the solution. The solution flows smoothly by making it more acute when the viscosity and the flowing quantity are large. When the SBT film is formed by using hexane for the solvent, an angle of about 84 degrees is preferable because both the viscosity and the flowing quantity are small.

[0190] Three kinds of raw material solutions 5 controlled to a constant flowing quantity flow into the gas passage 2 from the raw material supply hole 6 through each raw material supply port 29, move in the gas passage with the carrier gas 3 which has become a high-speed current of air, before being discharged into the vaporization part 22. For the dispersion part 8 also, as the raw material solution is heated by heat from the vaporization part 22 and the vaporization of the solvent such as THF is promoted, the part from the raw material supply port 29 to the raw material supply hole 6 and the part of gas passage 2 are cooled with a cooling medium such as water.

[0191] The raw material solution 5 dispersed in a fine particle state in the carrier gas discharged from dispersion part 8 becomes a mixture gas by mixing the oxygen heated at a prescribed temperature from the oxygen supply port 25 installed immediately before reaching a reaction tube of MOCVD, the vaporization being promoted while the raw material solution being transporting inside the vaporization tube 20 is heated by a heater 21 to a prescribed temperature and flows in a reaction tube 44. In this embodiment, it is evaluated by analyzing the reactive mode of the vaporization gas in place of deposition.

[0192] A vacuum pump (not shown) was connected from an exhaust port 42, impurities such as moisture in a reaction tube 44 were removed by the decompression operation for about 20 minutes, and a valve 40 downstream of the exhaust port 42 was shut. The cooling water was flowed into the vaporizer at about 400 cc/min. On the other hand, the carrier gas of 3 kgf/cm<sup>2</sup> was flowed at 495 cc/min, the interior of the reaction tube 44 was filled enough with the carrier gas, and thereafter, the valve 40 was opened. The temperature at the gas outlet 7 was lower than 67° C.

[0193] The inside of the vaporization tube 20 was heated to 200° C., the part from the reaction tube 44 to a gas pack 46 and the gas pack to 100° C., and the inside of the reaction tube 44 heated in the range of from 300 to 600° C. The reserve tank was pressurized with the carrier gas therein, and a prescribed liquid was flowed by the mass flow controller. Sr(DPM)2, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, and THF were flowed respectively by the flowing quantity of 0.04 cc/min, 0.08 cc/min, 0.08 cc/min, and 0.2 cc/min.

[0194] Twenty minutes later, the valve just before the gas pack 46 was opened, the reaction product was collected in the gas pack 46, and it was examined whether the detected product and the product in the reaction formula that had been examined based on the reaction theory agreed, through analy-

sis by a gas chromatograph. The detected product and the product in the reaction expression that had been examined based on the reaction theory were found to agree well in this example. Moreover, the amount of adhesion of the carbide on the outer surface of the gas outlet 7 side was measured. The amount of adhesion of the carbide was determined to be very low and was still less than the case with a device shown in FIG. 14.

[0195] It is generally accepted that the raw material solution 5 becomes a liquid/liquid state (complete solvent liquid) with metals becoming complex, in the case of a mixture or dissolution of metals into the solvent to obtain a raw material solution. However, the present inventor elaborately examined the raw material solution and found that the metal complex does not necessarily come to a separate molecular state but, in some cases, the metal complex might exist in the solvent as particle of the size of 1 to 100 nm, and in some cases, the metal complex might exist partially as a solid/liquid state. It is thought that clogging during vaporization is especially easily caused when the raw material solution is in such a state. However, the clogging is not caused even for a raw material solution in such a state, in the case of using a vaporizer of the present invention.

[0196] Moreover, the fine particle material subsides easily by gravity to the bottom in a solution where the raw material solution subsists. Then, it is desirable to cause convection and uniform dispersion of fine particle in the preservation solution by heating the bottom (below the vaporization point of the solvent to the last) in respect of clogging prevention. Moreover, it is more preferable to heat the bottom and to cool the side on the container top. Of course, they shall be heated at the temperature below the vaporization temperature of the solvent.

[0197] Further, it is preferable that the heater 21 sets or controls the amount of the heat so that the heat amount of the upper part of the vaporizing tube 20 becomes more than the one of the down stream part. In other words, since the gas cooled by water is jetted out from the dispersion part 8, it is preferable to provide a heater which sets or controls the quantity of heat to be more in the upper part of the vaporizing tube and less in the lower part of it.

#### Embodiment 2

[0198] FIG. 5 shows the vaporizer for MOCVD according to the embodiment 2.

[0199] In this embodiment, a cooling water passage 106 was formed around the outer periphery of the radiation prevention part 102, and cooling means 50 was installed around the outer periphery of a connection part 23, and radiation prevention part 102 was cooled. Moreover, a hollow 107 was installed around the outlet of the small hole 101.

[0200] Other aspects were made similar to the embodiment 1.

[0201] In this embodiment, the detected product agrees better with the product in the reaction formula that had been examined based on the reaction theory than that of the embodiment 1. Moreover, the amount of adhesion of the carbide was about 1/3 times of the case of the embodiment 1, as determined from the measurement of the amount of adhe-

sion of the carbide of on the outer surface on the gas outlet 7 side of the dispersion main body 1.

#### Embodiment 3

[0202] FIG. 6 shows the vaporizer for MOCVD according to the embodiment 3.

[0203] In this embodiment, taper 51 is installed in radiation prevention part 102. The dead zone in the concerned part disappears because of this taper 51, and the stagnation of raw material can be prevented.

[0204] Other aspects were made similar to the embodiment 2.

[0205] In this embodiment, the detected product agrees better with the product in the reaction formula that had been examined based on the reaction theory than that of the embodiment 2. Moreover, the amount of adhesion of the carbide was almost null, as determined from the measurement of the amount of adhesion of the carbide of on the outer surface on the gas outlet 7 side of the dispersion main body 1.

#### Embodiment 4

[0206] FIG. 7 shows the modification embodiment referring to the gas passage.

[0207] The groove 70 is formed on the surface of a rod 10, and the outer diameter of rod 10 is made substantially the same as the inner diameter of the hole perforated in the inside of the dispersion main body 1 in FIG. 7(a). Therefore, the rod 10 can be disposed in the hole without deviation by only setting the rod 10 in the hole. Moreover, a screw etc. need not be used. This groove 70 becomes the gas passage.

[0208] Note that a plurality of grooves 70 may be formed in parallel to the longitudinal central axis of the rod 10 or spirally on the surface of the rod 10. Spiral grooves can make a raw material gas more uniform.

[0209] FIG. 7(b) is an example of installing the mixture part in the tip part of the rod 10. The largest diameter of the tip part is made almost the same as the diameter of the hole perforated in the interior of the dispersion main body 1. The space formed by the tip part of the rod and the inner face of the hole becomes a gas passage.

[0210] Obviously, the gas passage may be formed by using the rod of a circular cross section as a rod and installing a concave portion in the hole, though the example shown in Figs. (a) and (b) is an example of executing the processing to the surface of the rod 10. It is preferable to set up the rod with about H7×h6 to JS7 provided by JIS for instance.

#### Embodiment 5

[0211] The embodiment 5 shall be described based on FIG. 8.

[0212] The vaporizer for MOCVD of this embodiment has a dispersion part 8 including a gas passage 2 formed internally, a gas inlet 4 to introduce a pressurized carrier gas 3 into the gas passage, a means to supply the raw material solution 5a, 5b to the gas passage, and a gas outlet 7 to send the carrier gas including the raw material solution 5a, 5b to the vaporization part 22; and a vaporization part 22 for heating the carrier gas including the raw material solution and vaporizing the raw material solution, sent from the dispersion part 8. The vaporization part 22 includes a vaporization tube 20 whose one end is connected to a reaction part of the MOCVD unit and whose other end is connected to the gas outlet 7; and a heating means 21 to heat the vaporization tube 20. The dis-

persion part 8 comprises a dispersion main body 1 having a cylindrical hollow part and a rod 10 having an outer diameter smaller than the inner diameter of the cylindrical hollow part. The rod 10 has one or more spiral groove(s) 60 on the vaporizer 22 side of the outer periphery of the rod, and the rod 10 is inserted in the cylindrical hollow part. Further, a radiation prevention part 101 having a small hole 101 and an inner diameter expanding in taper towards the vaporizer 22 side is installed outside the gas outlet 7.

[0213] When the raw material solution 5 is supplied to the gas passage where high-speed carrier gas 3 flows, the raw material solution is shorn and atomized. That is, the raw material solution that is liquid is shorn by the high speed flow of the carrier gas and is made into particles. The raw material solution made into particles is dispersed in the carrier gas in the particle state. This aspect is similar to the embodiment 1.

[0214] The following conditions are preferable to execute shearing and atomization optimally. It is preferable to supply raw material solution 5 by 0.005 to 2 cc/min, preferably by 0.005 to 0.02 cc/min, and more preferably by 0.1 to 0.3 cc/min. When two or more raw material solutions (containing solvent) are supplied at the same time, it concerns their total amount. Moreover, it is preferable to supply the carrier gas at the speed of 10 to 200 m/sec, and 100 to 200 m/sec is more preferable.

[0215] Obviously, the flowing quantity of the raw material solution and the flowing quantity of the carrier gas are correlated, and the passage sectional area and shape shall be selected for the best achievement of shearing and atomization so that an ultrafine particle mist may be obtained.

[0216] In this embodiment, spiral grooves 60 are formed around the outer periphery of the rod 10, and a gap space exists between the dispersion main body 1 and the rod 10. Consequently, the carrier gas, including the raw material solution that became the atomized state, goes straight in this gap space as a straightly advancing flow, and at the same time, forms a rotating flow along the spiral groove 60.

[0217] Thus, the present inventor found that the raw material solution atomized in a state where the straightly advancing flow and the rotating flow are concomitant is uniformly dispersed in the carrier gas. The reason why a uniform dispersion can be realized when the straightly advancing flow and the rotating flow are concomitant is not necessarily clear. However, it can be supposed as follows. By the existence of the rotating flow, the centrifugal force works on the flow, and secondary flows are caused. The mixture of the raw material and the carrier gas is promoted by these secondary flows. That is, a secondary derivation flow is caused by the centrifugal effect of the rotating flow in a perpendicular direction to the flow, and, as a result, it seems that the atomized raw material solution is dispersed more uniformly in the carrier gas.

[0218] Now, this embodiment shall be described more in detail as follows. In this embodiment, it is composed to supply four kinds of raw material solutions 5a, 5b, 5c, and 5d (5a, 5b, and 5c are organometallic raw materials and 5d is a solvent raw material such as THF) to the gas passage as one example.

[0219] In order to mix the carrier gas (called, "raw material gas") including the raw material solution that became respectively mist and ultrafine particles, a part without a spiral groove is installed in the downstream of the portion corresponding to the raw material supply hole 6 of the rod 10, in this embodiment. This portion becomes a pre-mixing part 65. In the pre-mixing part 65, the raw material gases of three



kinds of organic metals are mixed to some degree, and, in addition, becomes a complete mixture raw material gas in an area of a helical structure in the downstream thereof. As for the length of this mixing part 65, 5 to 20 mm is preferable, and 8 to 15 mm is more preferable to obtain a uniform mixture raw material gas. Outside this range, a mixture raw material gas in which only one kind of the three organometallic raw material gasses is denser than two other organometallic raw material gasses might be sent to the vaporization part 22.

[0220] In this embodiment, a parallel part 67 and a taper part 58 are installed at an edge 66 on the upstream side of the rod 10. The cylinder hollow part of the dispersion main body 1 is provided with a parallel part having the same inner diameter as the outer diameter of the parallel part 67 of the rod 10, and a taper part that is the same taper as the taper of the rod 10 corresponding to the parallel part 67 and the taper part 58. Therefore, if the rod 10 is inserted from the top left side on the drawing, the rod 10 is maintained in the hollow part of the dispersion main body 1.

[0221] Different from the embodiment 1, even if a carrier gas of a higher pressure than 3 kgf/cm<sup>2</sup> is used, the rod 10 can be prevented from being moved, because the taper is provided to hold the rod 10, in this embodiment. That is, if the maintenance technology shown in FIG. 8 is adopted, the carrier gas can be flowed at a pressure of 3 kg/cm<sup>2</sup> or higher. As a result, it becomes possible to reduce the sectional area of the gas passage and to supply a higher speed carrier gas with a small amount of gas. That is, the supply of a high-speed carrier gas at 50 to 300 mm/sec becomes possible, too. If this maintenance technology is adopted, it is similar also for the aforementioned other embodiments.

[0222] The grooves 67a, 67b, 67c, and 67d are formed as a passage for the carrier gas, in a portion corresponding to the raw material supply hole 6 of the rod 10, as shown in FIG. 9(b). 0.005 to 0.1 mm is preferable as the depth of each groove 67a, 67b, 67c and 67. Molding of the groove becomes difficult if less than 0.005 mm. Moreover, 0.01 to 0.05 mm is more preferable. The clogging or other is not generated by making it within this range. Moreover, it is easy to obtain a high-speed flow. The composition shown in FIG. 1 for the embodiment 1 and other compositions may be adopted for the maintenance of the rod 10 and the formation of the gas passage. The number of spiral groove 60 may be single as shown in FIG. 9(a) but it may also be two or more as shown in FIG. 10. Moreover, they may be crossed when two or more spiral grooves are formed. The raw material gas dispersed more uniformly is obtained when they are crossed. However, a cross sectional area of each groove is set to allow the gas flow velocity to be 10 m/sec or more. The size and shape of the spiral groove are not especially limited, and the size and shape shown in FIG. 9(c) are raised as one example.

[0223] In this embodiment, the gas passage is cooled with cooling water 18 as shown in FIG. 8.

[0224] Moreover, an expansion part 69 is independently installed in this side of the entrance of dispersion part 22 in this embodiment, and a longitudinal radiation prevention part 102 is arranged in this expansion part. A small hole 101 is formed on the gas outlet 7 side of the radiation prevention part, and its inner diameter spreads out in the taper-shape toward the vaporizer side. This expansion part 69 is also a portion to prevent the stay of the raw material gas described for the embodiment 3. Of course, the expansion part 69 need not be independently installed, and an integrated composition as shown in FIG. 6 may also be adopted.

[0225] An angle of from 5 to 10 degrees is preferable as the expansion angle  $\theta$  for the expansion part 69. The raw material gas can be supplied to the dispersion part without destroying the rotating flow when  $\theta$  is in this range. Moreover, when  $\theta$  is within this range, the fluid drag by the expansion is minimized, the existence of a dead zone is minimized, and the existence of a vortex by the existence of the dead zone can be minimized. Note that the angle of from 6 to 7 degrees is more preferable as  $\theta$ . The range of preferable  $\theta$  is similar also in the embodiment shown in FIG. 6.

#### Embodiment 6

[0226] The raw material solution and the carrier gas were supplied under the following conditions, using the device shown in FIG. 8, and the uniformity in the raw material gas was examined.

[0227] Amount of introduced raw material solution:

|  |             |
|--|-------------|
| Sr(DPM) <sub>2</sub>                             | 0.04 cc/min |
| Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>  | 0.08 cc/min |
| Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> | 0.08 cc/min |
| THF  | 0.2 cc/min  |

Carrier gas: Nitrogen gas

[0228] 10~350 m/s

[0229] The device shown in FIG. 8 was used as the vaporization device. However, the rod 10 where a spiral groove was not formed as shown in FIG. 9, was used as the rod. The raw material solution is supplied from the raw material supply hole 6, while the carrier gas is changed in speed variously. The groove 67a was supplied with Sr(DPM)<sub>2</sub>, groove 67b with Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, groove 67c with Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> and groove 67d with solvent such as THF, respectively, from the raw material supply hole. Heating in the vaporization part was not executed, the raw material gas was collected at the gas outlet 7, and the particle diameter of the raw material solution was measured in the collected raw material gas.

[0230] The results are shown in FIG. 11 as relative values (the case with a device according to an example of the prior art shown in FIG. 12(a) is set to be 1). The dispersion particle diameter becomes smaller by setting the flow velocity to 50 m/sec or more as understood from FIG. 11, and the dispersion particle diameter becomes still smaller by setting the flow velocity to 100 m/sec or more. However, the dispersion particle diameter is saturated even if set to 200 m/sec or more. Therefore, 100 to 200 m/sec is a more preferable range.

#### Embodiment 7

[0231] In this embodiment, a rod 10 where a spiral groove had been formed was used as a rod.

[0232] Other aspects were the same as the embodiment 6.

[0233] The density of the raw material solution that had been supplied to the groove was high in the groove extension part, in the embodiment 6. That is, respectively the density of one raw material solution was higher than others in each extension part of the groove through which it came. The density of Sr(DPM)<sub>2</sub> was higher than that of the others in the extension part of the groove 67a, Bi(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in the extension part of the groove 67b, and Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> in the extension part of the groove 67c. However, in this embodiment, each orga-



nometallic raw material of the mixture raw material gas that had been obtained on the edge of a spiral groove was uniform in any part.

#### Embodiment 8

[0234] FIG. 12 and FIG. 13 show the embodiment 8.

[0235] Oxygen had been introduced only downstream of the vaporization part 22 as shown in FIG. 2 in the prior art. As described in the discussion of the prior art, a large amount of carbon is contained in the film formed by the prior art. Moreover, there was a difference between the composition allocation in the raw material and the composition allocation in the deposited film. That is, when the raw material was adjusted to the composition ratio of the stoichiometric mixture ratio, vaporized, and deposited, the actually deposited film turned out a composition film that deviated from the stoichiometric mixture ratio. Especially, a phenomenon that bismuth is hardly included (about 0.1 at %) was observed.

[0236] The present inventor found the cause thereof relates to the position where oxygen was introduced. That is, it has been understood that, if oxygen is introduced from the gas inlet 4, a secondary oxygen supply port 200 nearest the jet port, and the oxygen inlet 25 (first oxygen supply port) with the carrier gas as shown in FIG. 20, the difference of composition ratio between the composition in the formed film and the composition in the raw material solution can be extremely minimized. The carrier gas and oxygen may be mixed beforehand, and their mixed gas may be introduced from the gas inlet 4.

#### Embodiment 9

[0237] The SBT film was formed by a vaporizer shown in FIGS. 19 and 20, and a CVD device shown in FIG. 21, and then the polarization characteristic and others were evaluated. More concretely, the vaporizer condition and the reaction chamber condition were controlled as follows, and the SBT thin film was formed on a substrate that applied platinum 200 nm on an oxidized silicon substrate body.

[0238] Concrete Conditions:

Hexaethoxy strontium tantalum  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1 mole solution (Solvent: Hexane) 0.02 ml/min

Tori-t-amyloxide bismuth  $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 mole solution (Solvent: Hexane) 0.02 ml/min

First carrier  $\text{Ar}=200$  sccm (introduced into the gas inlet 4)

First carrier  $\text{O}_2=10$  sccm (introduced into the gas inlet 4)

Second carrier  $\text{Ar}=20$  sccm (introduced into the gas inlet 200)

Second carrier  $\text{O}_2=10$  sccm (introduced into the gas inlet 200)

Reactant oxygen  $\text{O}_2=200$  sccm (introduced into lower part 25 of the dispersion jet part)

Reactant oxygen temperature  $216^\circ\text{C}$ . (control the temperature by a separately installed heater before introducing from the lower part of the dispersion jet part)

Wafer temperature  $475^\circ\text{C}$ .

Space temperature  $299^\circ\text{C}$ .

Space distance 30 mm

Temperature of shower head  $201^\circ\text{C}$ .

Reaction pressure 1 Torr

Deposition time 20 minutes

As a result,

SBT film thickness about 300 nm (depositing speed about 150 nm/min)

| SBT composition | Sr | 5.4 at %  |
|-----------------|----|-----------|
|                 | Bi | 16.4 at % |
|                 | Ta | 13.1 at % |
|                 | O  | 61.4 at % |
|                 | C  | 3.5 at %  |

[0239] The difference of the composition ratio between the composition in the formed film and the composition in the raw material solution was small, and the depositing speed became about five times as fast as that of the prior art. It can be said that it is extremely effective to introduce a small amount of oxygen from the gas inlet 4 with the carrier gas. The content of the carbon is as low as 3.5 at %.

[0240] A large effect of controlling re-condensation/sublimation (solidification) of the vaporized organometallic compound was confirmed by the fact that the dirt disappeared from lower part of the vaporization tube, because the temperature of the reactant oxygen 200 cc/min was accurately controlled (at  $216^\circ\text{C}$ .) by a separately installed heater before the reactant oxygen was introduced from the lower part of the dispersion jet part.

[0241] After the SBT thin film had been formed, it was put under the crystallization process at  $750^\circ\text{C}$ . for 30 minutes under the oxygen atmosphere to form an upper electrode, and then excellent crystallization and polarization characteristics were found by the measurement and the evaluation. This is shown in FIGS. 17 and 18.

[0242] As shown in FIG. 2, it is preferable to control the amount of oxygen appropriately by introducing oxygen simultaneously to the downstream of the vaporization part in order to reduce the difference of the composition ratio, and to decrease the carbon content, provided that oxidizing gas such as oxygen is introduced from the gas inlet 4 or the primary oxygen supply port closest to the jet port. The content of carbon in the formed film can be decreased by 5 to 20% compared to the prior art. The SBT thin film deposition process shall be described by using FIG. 20. The second valve is opened, the first valve is shut, and a few minutes after the reaction chamber is drawn to a high vacuum, the wafer is transferred from the loading lock chamber to the reaction chamber. At this moment,

Hexaethoxy strontium tantalum  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1 mole solution (Solvent: Hexane)

0.02 ml/min

Tori-t-amyloxide bismuth  $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 mole solution (Solvent: Hexane)

0.02 ml/min

First carrier  $\text{Ar}=200$  sccm (introduced into the gas inlet 4)

First carrier  $\text{O}_2=10$  sccm (introduced into the gas inlet 4) flow into the vaporizer and are drawn to the vacuum pump via the second valve and the automatic pressure regulating valve. The pressure gauge is controlled by the automatic pressure regulating valve to 4 Torr, at this time.

[0243] A few minutes after the wafer is transferred, if the temperature is steady, the following gas flows into the reaction chamber thereof, the first valve is opened and the second valve is shut to start depositing.

Hexaethoxy strontium tantalum  $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$  0.1 mole solution (Solvent: Hexane) 0.02 ml/min

Tori-t-amyloxide bismuth  $\text{Bi}(\text{O}-t-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$  0.2 mole solution (Solvent: Hexane) 0.02 ml/min

First carrier  $\text{Ar}=200$  sccm (introduced into the gas inlet 4)

First carrier  $O_2=10$  sccm (introduced into the gas inlet 4)  
 Second carrier  $Ar=20$  sccm (introduced into the gas inlet 200)  
 $O_2=10$  sccm (introduced into the gas inlet 200)  
 Reactant oxygen  $O_2=200$  sccm (introduced into the lower part 25 of the dispersion jet part)  
 Reactant oxygen temperature  $216^\circ C.$  (control the temperature by a separately installed heater before introducing from the lower part of the dispersion jet part)  
 Wafer temperature  $475^\circ C.$

The pressure of the reaction chamber is controlled at 1 Torr (by an automatic pressure regulating valve not shown). When a required time (in this case 20 minutes) has passed, the second valve is opened and the first valve is shut to terminate the deposition.

One minute after the gas in the reaction chamber is drawn to a high vacuum to remove the reactant gas completely, the wafer is taken out to the loading lock chamber.

#### Capacitor Structure

[0244] Pt (200 nm)/CVDSBT (300 nm)/Pt (175 nm)/Ti (30 nm)/SiO<sub>2</sub>/Si

#### Capacitor Preparation Process

[0245] Lower part electrode formation Pt (175 nm)/Ti (30 nm) CVDSBT film formation (300 nm)

[0246] SBT film crystallization processing (diffusion furnace anneal: Wafer 750, 30 min,  $O_2$  atmosphere)

[0247] Upper part electrode formation Pt (200 nm)

[0248] Anneal:  $650^\circ C.$ ,  $O_2$ , 30 min

[0249] Conventionally, since the reaction oxygen (example, 200 sccm) was put in the vaporizing tube in a room temperature, the organic metal gas was cooled, adhered and accumulated to the vaporizing tube.

[0250] Conventionally, when temperature control of the reaction oxygen supplied from a lower part of the vaporizing part was conducted, the temperature of an external wall of a stainless pipe was controlled (example:  $219^\circ C.$ ) by winding up the heater to the outside of the stainless steel pipe ( $\frac{1}{4}$  inches in external form, 10 to 100 cm in length).

[0251] It was thought that the temperature of the external wall of the stainless steel pipe (example:  $219^\circ C.$ ) was the temperature of the oxygen flowing inside the pipe (quantity of flow 200 sccm).

[0252] However, in the above mentioned example, it was found that the temperature went up to about only  $35^\circ C.$  when measured by a minute thermocouple.

[0253] Therefore, the temperature of the oxygen was precisely controlled by directly measuring the temperature of the oxygen with a minute thermocouple after the heating thereof and by controlling the temperature of the heater. It was not easy to raise the temperature of the gas, such as oxygen flowing through the pipe, so filler was put in a heating pipe to improve the efficiency of heat exchange. Moreover, the temperature of the heated oxygen gas was measured, and the temperature of heater was appropriately controlled. The heat exchanger shown in the FIG. 20 is the means for the control.

#### Embodiment 10

[0254] Embodiment 10 is shown in FIG. 14.

[0255] The aforementioned embodiment is a device in which the single raw material solution is atomized by spraying the gas on each of it, and then, the atomized raw material solution was mixed. However, the present embodiment is a

device in which a plurality of the raw material solution is mixed and, next, the mixed raw material solution is atomized.

[0256] This embodiment has a disperser 150, having a plurality of solution passages 130a, 130b for supplying raw material solution 5a, 5b; a mixture part 109 for mixing a plurality of raw material solutions 5a, 5b supplied from a plurality of solution passages 130a, 130b; a supply passage 110 of which one end communicates with the mixture part 109 and which has an outlet 107 of the vaporization part 22 side; a gas passage 120 arranged to spray the carrier gas or the mixed gas of the carrier gas and oxygen to the mixture raw material solution from the mixture part 109, in the supply passage 110; and a cooling means to cool the supply passage 110. This embodiment also has a vaporizer having a radiation prevention part 102 having a small hole 101 outside the gas outlet 107; a vaporization part 22 for heating the carrier gas including the raw material solution and for vaporizing the raw material solution, sent from the disperser 150; a vaporization tube whose one end is connected to a reaction pipe of a MOCVD unit and whose other end is connected to the outlet 107 of the disperser 150, and a heating means to heat the vaporization tube.

[0257] The present embodiment is effective for the raw material solution whose reaction does not progress evenly when mixed. Moreover, since the raw material solution is atomized after being mixed, it has a more accurate composition ratio than the case where the solution is mixed after it is atomized. Further, if a means to analyze the composition of the raw material solution (not shown) in the mixture part 109 is provided and the amount of supply of the raw material solution 5a, 5b is controlled based on the result of the analysis, the more accurate composition ratio can be obtained.

[0258] In addition, because it is not necessary to use the rod (10 of FIG. 1) in this embodiment, the heat that is transmitted with the rod does not heat the inside of the supply passage 110. Moreover, a cross sectional area of the supply passage 110 can be smaller than that of the case where the material solution is mixed after atomization. In addition, since the cross sectional area of the outlet 107 can be smaller, the inside of the supply passage 110 is hardly heated up due to radiation. Therefore, precipitation of a crystal can be reduced without disposing a radiation prevention portion 102. However, the radiation prevention portion 102 may be arranged as shown in FIG. 14 when the further prevention of the precipitation of the crystal or the like is desired.

[0259] Here, though an embodiment having a single small hole is shown in the above embodiment, of course, plural holes may be adopted. In addition, the small hole of a diameter of 2 mm or less is preferable. If the device provides a plurality of small holes, it is also possible to make their diameter smaller.

[0260] Moreover, in the above-described embodiment, the raw material solution is pulled by the gas when an angle between a carrier flow passage and the material solution introduction is an acute angle (30 degrees). The solution is pushed by the gas when the angle is 90 degrees or more. Therefore, 30 to 90 degrees are preferable. More concretely, the most suitable angle is determined by the solution's viscosity and quantity of flow. When the viscosity or the quantity of the flow is large, the solution smoothly flows by making it a more acute angle. Therefore, the most suitable angle matching to the viscosity and the quantity of the flow should be obtained by an experiment and so on before the practice.

[0261] In addition, in the above embodiment, it is preferable to provide a mechanism to control a distance of space between a shower head and a susceptor on an arbitrary distance. Furthermore, it is desirable to provide a liquid mass flow controller to control the quantity of flow of the raw material solution and to provide a degasifying means for degasifying it on the upstream side of the liquid mass flow controller. If the material solution is introduced into the mass flow controller without degasifying, dispersions of the deposited films are caused on the same wafer or between the other wafers. Dispersion of the film thickness will be remarkably reduced by introducing the raw material solution into the mass flow controller after helium is degasified.

[0262] It is possible to further prevent the dispersion of the film thickness by providing a means to control the temperature of the material solution, a helium pressure-feed container, the liquid mass flow controller and piping in front and back to be in constant temperature. Moreover, a change in quality of the raw material solution which is chemically unstable can be also prevented. When a thin film of SBT is formed, the deposition is precisely controlled within a range of 5 to 20° C. In particular, the range between 11 to 13° C. is desirable.

[0263] In addition, in the substrate surface treatment device in which a predetermined gas is sprayed on the substrate surface of the silicon substrate shown in FIGS. 22, 23 to conduct a surface treatment for the substrate surface. Such a device is desirable that has and configures an upstream ring 301 connected to a heat medium entrance 320 for flowing through a heat medium, a downstream ring 302 connected to a heat medium outlet 321 of the predetermined heat medium, and, at least, two heat transmission passages 303a, 303b which are connected in a parallel direction to between the upstream ring 301 and downstream ring 302 and form a passage for the heat medium, and a flow passage directed from the upstream ring 301 to downstream ring 302 between adjacent the heat transmission passage 303a, 303b being alternated and a heat medium circulation passage desirable to make the gas to a specified temperature.

[0264] Moreover, it is preferable that the substrate surface treatment device is in a prescribed plane in the heat medium circulation passage, has a heat conversion board 304 which is thermally connected to the heat medium circulation passage in a plane formed with the flow passage of the heat medium in the parallel direction, and is able to heat the plane of the heat conversion board 304 to the substantially uniform temperature via the heat medium.

[0265] Furthermore, it is preferable that the substrate surface treatment device is in a predetermined plane in the heat medium circulation passage, has the heat conversion board 304 which is thermally connected to the heat medium circulation passage in the plane formed with the flow passage of the heat medium in the parallel direction, and is able to heat the plane of the heat conversion board 304 to the substantially uniform temperature via the heat medium.

[0266] In addition, in the plane of the heat conversion board 304, it is preferable that a plurality of intercommunication small holes which pass the predetermined gas to the vertical direction of the plane is formed, and the predetermined gas passing the intercommunication small hole can be heated to a substantially uniform temperature in the plane.

[0267] Thus, a direction of the flow passage from the upstream ring to the downstream ring between heat transmission passages adjacent to the heat medium circulation pas-

sage can be configured so as to flow in turn. Thus, the difference in temperature of the domain that is next to a heat transmission passage is configured in high/low/high/low. By such a configuration, it is possible to uniformly heat or cool down the heat conversion board. In addition, the configuration also has the heat conversion board which is thermally connected to the heat circulation passage in the plane formed with the flow passage of the heat medium in the parallel direction thereto. Thus, it becomes possible to heat the plane of the heat conversion board in the substantially uniform temperature by the heat medium.

#### INDUSTRIAL APPLICABILITY

[0268] According to the present invention, a deposition device for MOCVD and a vaporizer for other devices which can be used for a long term without clogging and which can stably supply a material to a reaction part can be provided.

[0269] According to the present invention, it is possible to obtain vaporizing gas in which the organic metal materials are uniformly dispersed.

1. A vaporization method, the vaporization method comprising the steps of: introducing raw material solution into a gas passage, shearing/atomizing the raw material solution by jetting a carrier gas including oxygen to the introduced raw material solution to obtain raw material mist, and, then, supplying the raw material mist to a vaporization part for making it vaporize.

2. The vaporization method of claim 1, wherein said jetting of said carrier gas is performed at a speed of 10 to 200 m/s.

3. The vaporization method of claim 1, wherein the raw material solution is introduced at a rate in a range of 0.005 to 2 cc/min.

4. The vaporization method of claim 1, wherein at least one of the carrier gas and the raw material gas is made to assume a spiral flow and a straightly advancing flow that flows in a spiral flow upper layer concomitant in area downstream from a portion where the raw material solution was introduced.

5. The vaporization method of claim 1, further comprising a step of cooling the raw material gas between a portion introducing the raw material solution and said vaporization part.

6. The vaporization method of claim 1, wherein the vaporization part includes a vaporization part; and further comprising a set of uniformly heating the wall of the vaporization tube by using a heat medium that consists of at least one of a liquid and a gas with a large thermal capacity.

7. The vaporization method of claim 1, further comprising a step of feeding the raw material solution forcefully by using helium having low gas solubility.

8. The vaporization method of claim 7, further comprising a step of controlling the quantity of flowing of raw material solution with precision by using the liquid mass flow controller, after degasifying the helium that has dissolved slightly.

9. The vaporization method of claim 8, further comprising a step of controlling the temperature of the raw material solution, a helium forced feed container, and the liquid mass flow controller, and pipings before and behind to a given temperature.

10. The vaporization method of claim 9, wherein the temperature is controlled within a range of 5 to 20° C., when a SBT thin film is to be formed.

11. The vaporization method of claim 10, wherein the temperature is controlled within a range of 12±1° C. when a SBT thin film is to be formed.

12. The vaporization method of claim 1, characterized by controlling the temperature of the raw materials solution, a helium forced feed container, and the liquid mass flow controller, and pipings before and behind to a given temperature.

13. A deposition method using said vaporizing method according to claim 1.

14. The deposition method of claim 13, further comprising a step of restraining a quantity of a flowing change when a reactant gas is flowed into a reaction chamber, by continuing to flow a depositing gas to a vent side through the vaporization part, during a reaction waiting time.

15. The deposition method of claim 13, wherein a pressure change and the quantity of the flowing change is restrained when the reactant gas is flowed into the reaction chamber, by controlling the pressure of the vaporization part, when a reac-

tant gas is flowed continuously to the vent side through the vaporizer, during the reaction waiting time.

16. The deposition method of claim 14, wherein the heated and gasified reaction gas is uniformly dispersed over a large area by using a heated shower head.

17. The deposition method of claim 16, wherein said shower head is uniformly heated to a given temperature by using heated high temperature gas.

18. A deposition method according to claim 13, wherein a film being deposited is an SBT thin film.

19. The deposition method of claim 16, wherein the temperature of the shower head is controlled to 180 to 250° C.

20. The deposition method of claim 19, wherein the temperature of the shower head is controlled to 200 to 220° C.

\* \* \* \* \*